

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**FABIANE HAMERSKI**

**ESTUDO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DO  
CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**CURITIBA**

**2009**

FABIANE HAMERSKI

**ESTUDO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DO  
CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Arislete Dantas de Aquino  
Co-orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

CURITIBA

2009

Hamerski, Fabiane

Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar. / Fabiane Hamerski. – Curitiba, 2009.

148 f. : il. , tabs, grafs.

Orientadora: Arislete Dantas de Aquino

Co-orientador: Papa Matar Ndiaye

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Inclui Bibliografia.

1. Cana de açúcar. I. Aquino, Arislete Dantas de. II. Título.  
III. Universidade Federal do Paraná.


CDD 664.11

FABIANE HAMERSKI

## ESTUDO DE VARIÁVEIS NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:   
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. ARISLETE DANTAS DE AQUINO  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. ONÉLIA APARECIDA ANDREIO DOS SANTOS  
Centro de Tecnologia, UEM

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. MARIA CRISTINA BORBA BRAGA  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 28 de agosto de 2009

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me fazer superar as dificuldades encontradas.

A minha família, em especial, minha mãe Helena Hamerski, por seu exemplo de humildade, dignidade, força, coragem e apoio hoje e sempre.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Arislete Dantas de Aquino e ao Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye pela oportunidade de trabalhar com este tema, orientação e amizade, que surgiu a partir deste trabalho. Agradeço o apoio e a compreensão nos momentos de maior ansiedade e nos problemas particulares.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nina Waszczynskyj e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Irene Stonoga por participarem da banca do exame de qualificação e pelas sugestões no trabalho.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Borba Braga e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Onélia Aparecida Andreo dos Santos por aceitarem o convite para participar da banca de defesa e correções deste trabalho.

Ao secretário do PPGTA, Paulo Krainski, pelo convívio, durante o período do mestrado, e agilidade nos serviços solicitados.

Aos colegas do PPGTA, pela amizade de todos, ensinamentos, apoio e convivência que contribuíram muito para a minha formação pessoal e social.

Aos colegas do laboratório LACTA e do projeto Jeorge do Amaral e Renato Koprik Ostapiuk.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da UFPR pela oportunidade concedida.

Ao CEPPA por possibilitar a realização das análises de turbidez.

A CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPQ pela bolsa de desenvolvimento tecnológico e industrial.

A FINEP/SEBRAE pelo apoio financeiro concedido a este trabalho.

Aos demais, que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho e com a minha formação.

Muito Obrigada!

## RESUMO

A produção de açúcar apresenta relevância na economia brasileira e o País tem destaque mundial por sua produção e exportação. Uma das operações unitárias mais críticas do processo é a clarificação do caldo de cana-de-açúcar, por influenciar as etapas subsequentes do processo de obtenção do açúcar branco. No Brasil, o método tradicional de clarificação é a sulfitação, técnica que emprega  $\text{SO}_2$  gasoso e cal. Porém, tem apresentado restrições, de ordem tecnológica, operacional, ambiental e normas de segurança alimentar. Neste sentido, é necessário a avaliação de alternativas e o processo de carbonatação, utilizando  $\text{CO}_2$  gasoso e cal, pode ser uma opção viável. O objetivo deste trabalho foi a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação, em escala de laboratório. Os experimentos realizados foram definidos de acordo com o Delineamento Fatorial Completo, em dois níveis ( $2^3$ ) e um ponto central em triplicata, sendo este empregado em três lotes distintos de caldo de cana-de-açúcar, para avaliar o efeito das variáveis operacionais: pH entre os níveis 6,5 e 9,5, tempo entre os níveis 20 e 60 minutos e temperatura entre 40 e 80°C; sobre os seguintes parâmetros: teor de sólidos solúveis totais (SST), sacarose, açúcares redutores (AR), amido, fosfato inorgânico, turbidez, cor ICUMSA, dureza total e cinzas condutimétricas. Para realizar a carbonatação, o caldo de cana, inicialmente, foi aquecido e o pH ajustado, com a adição de leite de cal a 5°Bé, em valores de temperatura e pH conforme cada um dos experimentos definidos no planejamento experimental. Em seguida, uma corrente gasosa contendo  $\text{CO}_2$  foi borbulhada no caldo de cana, e o leite de cal adicionado de forma a manter o pH em um valor constante durante todo o processo. Ao final da reação o polímero aniônico 1011 foi adicionado e a mistura permaneceu em repouso, por 60 minutos, para a sedimentação total dos precipitados. O caldo clarificado foi retirado do reator e as análises físico-químicas efetuadas. Observou-se que o processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método da carbonatação, nas diferentes condições estudadas, permite a remoção de amido, fosfato, cor e turbidez, além de reduzir o teor de açúcares redutores e permitir o aumento do percentual de sacarose no caldo clarificado. Caldos clarificados com menor percentual de SST e AR, e maior teor de sacarose, foram obtidos como consequência dos tratamentos com valores máximos de pH, tempo e temperatura de reação, 9,5, 60, 80°C, respectivamente. Maiores valores de remoção de amido foram obtidos nos tratamentos com maior temperatura (80°C), independente do valor do pH e do tempo de reação. A maior remoção de fosfato foi obtida nos experimentos com valor mínimo de pH (6,5) e temperatura máxima (80°C), independente do tempo de reação. A remoção de turbidez foi correlacionada com a remoção de amido e fosfato, e aumentou a medida que a temperatura de carbonatação aumentou, independente do valor do pH e do tempo de reação. A maior percentagem de remoção de cor, no lote 1, ocorreu no tratamento com pH 8,0, tempo 40 minutos e temperatura de 60°C, enquanto nos lotes 2 e 3 as condições máximas destas variáveis apresentaram maior remoção de cor. Valores menores de dureza e cinzas foram obtidos nos experimentos com maiores valores de pH, tempo e temperatura. Por fim, verificou-se que as diferentes condições operacionais das variáveis pH, tempo e temperatura influenciam de maneira distinta nos parâmetros avaliados do caldo de cana clarificado e a própria composição de caldo *in natura* pode influenciar o processo de carbonatação.

Palavras-chave: Caldo de cana-de-açúcar, clarificação, carbonatação.

## ABSTRACT

The sugar production has relevance in the Brazilian economy and the country has global prominence on its production and exportation. One critical unit operations of the process is the sugar cane juice clarification, because it influences on the subsequent stages of the process of obtaining the white sugar. In Brazil, sulfitation is the traditional method of clarification, technique that uses gaseous SO<sub>2</sub> and lime. However, it has made restrictions on its use of technological, operational, environmental and food safety standards. There is a need to evaluate alternatives and the process of carbonation, using gaseous CO<sub>2</sub> and lime, can be a viable option. The objective, of this study, was to clarify, in laboratory scale, sugar cane juice for carbonation process. The experiments were defined according to the Full Factorial Design in two levels (2<sup>3</sup>) and a central point, carried out in triplicate, of three different batches of sugar cane juice, to evaluate the effect of operating variables such as pH between 6.5 and 9.5, the time used between 20 and 60 minutes and the temperature between 40 and 80°C on the following parameters: total soluble solids (TSS), sucrose, reducing sugars (RS), starch, inorganic phosphate, turbidity, color ICUMSA, total hardness and conductivity ash. To perform the carbonation, the sugar cane juice was first heated and the pH was adjusted adding lime milk at 5°Bé at temperature and pH values of each of the experiments as defined in the experimental design. Subsequently, the gaseous CO<sub>2</sub> was bubbled in the sugar cane juice, and lime milk was added to maintain the pH at a constant value throughout the process. At the end of the reaction an anionic polymer was added and the mixture was kept at rest for 60 minutes to the total sedimentation of precipitates. The clarified sugar cane juice was taken out of the reactor and the physical-chemical analyses were carried out. It was observed that the sugar cane juice clarification process, by the carbonation method, in the different conditions studied, allows the removal of starch, phosphate, turbidity and color, while reducing the reducing sugar content and allow an increase in the percentage of sucrose in clarified juice. Clarified juices were obtained with a lower percentage of TSS and RS, and higher sucrose content as a consequence of maximum pH, time and temperature of reaction treatments, 9.5, 60, 80°C, respectively. Higher values of starch removal were obtained as a consequence of higher temperature treatments (80°C), independent of pH and reaction time. The phosphate was removed in higher proportion in minimum pH (6.5), maximum temperature (80°C) and independent of the reaction time treatment. The removal of turbidity was correlated with starch and phosphate removal, and increased as the temperature of carbonation increased, independent of the pH value and reaction time. The higher percentage of color removal, in batch 1, was observed in treatment with pH 8.0, time 40 minutes and 60°C, while in batch 2 and 3 the maximum values of these variables showed higher color removal. Lower values of hardness and conductivity ash were obtained in experiments with higher values of pH, time and temperature. Finally, we found that the different operating conditions of pH, time and temperature influence on parameters evaluated in a different way of sugarcane juice and the composition of clarified juice may influence the carbonation process.

Keywords: Sugar cane juice, clarification, carbonation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EXTRAÇÃO DO CALDO DE CANA EM MOENDAS.....	32
FIGURA 2 - MODELO ELÉTRICO DA CAMADA DUPLA DE UMA SUPERFÍCIE DE PARTÍCULA COM CARGA NEGATIVA.....	37
FIGURA 3 - ESQUEMA DO SISTEMA DE CARBONATAÇÃO .....	49
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DA CARBONATAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	52
FIGURA 5 – CALDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>IN NATURA</i> E CLARIFICADOS ...	64
FIGURA 6 – ESTIMATIVA DOS EFEITOS SOBRE O TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS .....	69
FIGURA 7 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS .....	70
FIGURA 8 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	72
FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0.....	74
FIGURA 10–SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS .....	79
FIGURA 11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	81
FIGURA 12- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0.....	83
FIGURA 13- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SACAROSE EM FUNÇÃO DO pH E DA TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS .....	87
FIGURA 14- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SACAROSE EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	89
FIGURA 15- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA E pH 8,0.....	91
FIGURA 16- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS ..	95
FIGURA 17- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	97



FIGURA 18- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0.....	99
FIGURA 19- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS	103
FIGURA 20- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	105
FIGURA 21- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0.....	107
FIGURA 22- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS	111
FIGURA 23- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	113
FIGURA 24- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA EM pH 8,0.....	115
FIGURA 25- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS	119
FIGURA 26- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C.....	121
FIGURA 27- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA EM pH 8,0.....	123
FIGURA 28- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS .....	127
FIGURA 29- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C .....	129
FIGURA 30- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0 .....	131
FIGURA 31- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS .....	135
FIGURA 32- SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO E DO TEMPO E TEMPERATURA .....	137

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E SÓLIDOS SOLÚVEIS NO CALDO .....	21
TABELA 2 - CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DISPERSAS NO CALDO DE CANA .....	22
TABELA 3 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E REGIÃO EXPERIMENTAL .....	54
TABELA 4 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COMPLETO ( $2^3$ ).....	54
TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>IN NATURA</i> .....	63
TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DE SST E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	66
TABELA 7 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS .....	67
TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DE AR E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	75
TABELA 9 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES.....	77
TABELA 10 - VALORES MÉDIOS DE SACAROSE E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	84
TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE SACAROSE .....	85
TABELA 12 - VALORES MÉDIOS DE AMIDO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	92
TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE AMIDO.....	94
TABELA 14 - VALORES MÉDIOS DE FOSFATO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	100
TABELA 15 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE FOSFATO ....	102

TABELA 16 - VALORES MÉDIOS DE COR ICUMSA E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	108
TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE COR ICUMSA .....	109
TABELA 18 - VALORES MÉDIOS DE TURBIDEZ E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	116
TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE TURBIDEZ ...	117
TABELA 20 - VALORES MÉDIOS DE DUREZA TOTAL E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	124
TABELA 21 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS VALORES DE DUREZA TOTAL.....	126
TABELA 22 - VALORES MÉDIOS DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO <i>IN NATURA</i> .....	132
TABELA 23 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS VALORES DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS.....	133
TABELA 24 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES .....	138

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	- Análise de variância
AR	- Açúcares redutores
ART	- Açúcares redutores totais
CONAB	- Companhia Nacional do Abastecimento
COPERSUCAR	- Cooperativa de produtores de cana, açúcar e álcool do estado de São Paulo.
F	- Fator do teste “F”
GL	- Graus de liberdade
ICUMSA	- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.
LPM	- Litros por minuto
NTU	- Unidade de turbidez nefelométrica
P	- Probabilidade
PUI	- Período útil de industrialização
QM	- Quadrado médio
r	- Coeficiente de correlação de Pearson
R <sup>2</sup>	- Coeficiente de determinação
R <sup>2</sup> <sub>aj</sub>	- Coeficiente de determinação ajustado
RPM	- Rotações por minuto
SST	- Sólidos solúveis totais
SQ	- Soma dos quadrados
UNICA	- União da agroindústria canavieira de São Paulo
VHP	- Very high pol
VVHP	- Very very high pol

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	17
1.1.1 Objetivos específicos.....	17
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>18</b>
2.1 CANA-DE-AÇÚCAR: CONSIDERAÇÕES.....	18
2.1.1 Histórico e aspectos econômicos .....	18
2.1.2 Cultura.....	20
2.1.3 Caldo de cana-de-açúcar .....	21
2.2 PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO CALDO DE CANA	23
2.2.1 Sacarose .....	23
2.2.2 Açúcares redutores .....	25
2.2.3 Ácidos orgânicos .....	25
2.2.4 Compostos nitrogenados.....	26
2.2.5 Ceras e lipídeos .....	27
2.2.6 Corantes.....	27
2.2.7 Polissacarídeos .....	28
2.2.8 Compostos inorgânicos .....	29
2.3 PROCESSAMENTO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	30
2.3.1 Operações preliminares .....	30
2.3.2 Extração do caldo.....	32
2.3.3 Peneiragem do caldo.....	33
2.3.4 Pesagem do caldo.....	35
2.4 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA.....	35
2.4.1 Considerações gerais.....	35
2.4.2 Calagem .....	38
2.4.3 Fosfatação.....	40
2.4.4 Sulfitação.....	40
2.4.4.1 Principais reações .....	41
2.4.4.2 Restrições à sulfitação .....	42
2.4.5 Carbonatação.....	43

2.4.5.1 Diferentes processos.....	44
2.4.5.2 Principais reações .....	45
2.4.5.3 Parâmetros que influenciam na carbonatação .....	46
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
3.1 MATERIAL.....	48
3.1.1 Caldo de cana-de-açúcar .....	48
3.1.2 Cal.....	48
3.1.3 Gás carbônico .....	49
3.1.4 Sistema para a carbonatação.....	49
3.2 MÉTODOS .....	50
3.2.1 Preparo da cal.....	50
3.2.2 Polieletrólito.....	51
3.2.3 Processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar .....	51
3.2.3.1 Testes preliminares .....	51
3.2.3.2 Ensaios de carbonatação .....	52
3.2.4 Delineamento experimental.....	53
3.2.5 Métodos analíticos .....	55
3.2.5.1 Determinação de acidez no caldo .....	55
3.2.5.2 Determinação de açúcares redutores.....	56
3.2.5.3 Determinação de sacarose.....	57
3.2.5.4 Determinação de amido .....	57
3.2.5.5 Determinação de cinzas condutimétricas .....	58
3.2.5.6 Determinação de cor ICUMSA .....	58
3.2.5.7 Determinação de dureza total .....	59
3.2.5.8 Determinação de fosfato inorgânico .....	60
3.2.5.9 Determinação do pH.....	61
3.2.5.10 Determinação de sólidos solúveis totais.....	61
3.2.5.11 Determinação de turbidez .....	62
3.2.6 Análise estatística .....	62
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR <i>IN NATURA</i> .....	63
4.2 TESTES PRELIMINARES .....	65
4.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS.....	66

4.3.1 Superfície de resposta para SST .....	67
4.4 DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES .....	75
4.4.1 Superfície de resposta para AR .....	76
4.5 DETERMINAÇÃO DE SACAROSE .....	84
4.5.1 Superfície de resposta para sacarose .....	85
4.6 DETERMINAÇÃO DE AMIDO .....	92
4.6.1 Superfície de resposta para remoção de amido .....	93
4.7 DETERMINAÇÃO DE FOSFATO .....	100
4.7.1 Superfície de resposta para a remoção de fosfato .....	101
4.8 DETERMINAÇÃO DE COR ICUMSA.....	108
4.8.1 Superfície de resposta para remoção de cor ICUMSA.....	109
4.9 DETERMINAÇÃO DE TURBIDEZ .....	116
4.9.1 Superfície de resposta para remoção de turbidez .....	117
4.10 DETERMINAÇÃO DE DUREZA TOTAL .....	124
4.10.1 Superfície de resposta para dureza total.....	125
4.11 DETERMINAÇÃO DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS.....	132
4.11.1 Superfície de resposta para cinzas condutimétricas .....	133
4.12 CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DEPENDENTES.....	138
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>140</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>142</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>143</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O açúcar e o álcool ocupam posição de destaque nas exportações do agronegócio brasileiro. Estes produtos pertencem a terceira mais importante cadeia produtiva, atrás apenas do complexo da soja (grão, farelo e óleo) e de carnes.

O Brasil, atualmente, é o maior produtor de cana-de-açúcar, seguido pela Índia, Tailândia e Austrália, detendo em média, 40% do comércio internacional e deve ampliar essa participação com a reforma do regime do açúcar na União Européia.

À medida que o percentual de exportação aumenta as exigências por melhor qualidade do açúcar também aumentam. Considerando o percentual de exportação da Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (COPERSUCAR) aproximadamente 100% foram na forma de VHP (Very High Pol) ou VVHP (Very Very High Pol). Estes tipos de açúcares, entre outras especificações, devem ser produzidos sem a utilização de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), empregado nos processos tradicionais de fabricação de açúcar no Brasil, e apresentar níveis extremamente baixos de amido (MANTELATTO, 2005).

Clarke (1996) enfatiza o aumento da demanda por açúcar branco de alta qualidade nos últimos anos. Pois, o açúcar além da contribuição nutricional à dieta diária é utilizado como matéria-prima na indústria de alimentos e bebidas. Destacando-se as indústrias de laticíneos e de bebidas doces carbonatadas, as quais requerem açúcar com alto grau de qualidade quanto aos parâmetros; cor, cinzas, sulfito e níveis de turbidez, pois, estes fatores exercem influência direta na qualidade de seus produtos.

A qualidade do açúcar é influenciada por várias das operações unitárias que constituem o seu processamento, em especial, a clarificação do caldo de cana. Visto que, o desempenho da clarificação também implica nas etapas subsequentes do processo; filtração do caldo, coeficiente de transferência de calor no evaporador, cristalização da sacarose e a qualidade e quantidade de açúcar produzido. Além disso, afeta ainda a cor, a morfologia dos cristais, o teor de cinzas e o conteúdo de polissacarídeos no produto final (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

Atualmente, o açúcar brasileiro é clarificado utilizando-se o processo de sulfitação, o qual tem sido questionado por normas de segurança alimentar, pela



qualidade do produto, perdas de sacarose durante o processamento, e também, por questões de ordem ambiental.

De acordo com as normas de segurança alimentar, observa-se uma tendência mundial na redução do uso de compostos a base de enxofre nos alimentos devido aos seus possíveis efeitos nocivos ao consumidor. Além disso, a sulfitação é conhecida por proporcionar sérios problemas de irregularidade do processo, dificuldade operacional, perdas de sacarose e produtos de qualidade inferior, incluindo, mas não limitando, a alta concentração de  $\text{SO}_2$  que levam problemas de estocagem, como odor característico e escurecimento ao longo do tempo (CHOU *et al.*, 2006).

Na sulfitação do caldo de cana, o  $\text{SO}_2$  é obtido pela queima do enxofre elementar, em fornos rotativos, na própria indústria. Este processo provoca sérios problemas ambientais, como chuvas ácidas, desconforto no ambiente de trabalho das fábricas e corrosão de metais nas instalações industriais. Além disso, a reação entre o  $\text{SO}_2$  gasoso e o caldo não é perfeita, devido à resistência do gás e do líquido à mistura, ocasionando variações no pH final do caldo sulfitado e, conseqüentemente, perdas de sacarose por inversão (RUAS, 1993).

Verifica-se a necessidade crescente da indústria açucareira brasileira no desenvolvimento ou aperfeiçoamento de processos que levem a obtenção de produtos com melhor qualidade, tornando-os competitivos, de forma a satisfazer as exigências do mercado interno e externo.

Alternativas ao tratamento do caldo de cana, em substituição ao dióxido de enxofre têm sido avaliadas. Dentre estas pode-se citar a filtração tangencial, separação cromatográfica industrial, ozonização e a carbonatação, já consagrada na clarificação de caldos de beterraba, porém, não suficientemente explorada no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, que é o objetivo deste estudo.

Diante do exposto, a clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação, pode levar a obtenção de açúcar de melhor qualidade, tornando-o mais competitivo comercialmente, pela ausência de sulfitos, redução das perdas de sacarose por inversão e também por minimizar os danos ambientais, indo de encontro ao apelo por “tecnologias limpas” de produção.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudo das variáveis envolvidas no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, utilizando um sistema de carbonatação em escala de laboratório.

### 1.1.1 Objetivos específicos

Verificar a influência das variáveis pH, tempo e temperatura no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, por carbonatação, sobre as propriedades de maior relevância ao caldo de cana clarificado, ou seja; teor de sólidos solúveis totais, açúcares redutores, sacarose, dureza total e cinzas condutimétricas.

Avaliar a influência das variáveis pH, tempo e temperatura no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, por carbonatação, na remoção de amido, fosfato inorgânico, cor ICUMSA e turbidez.

Avaliar se os diferentes lotes de caldo de cana-de-açúcar, apresentam tendências semelhantes nos parâmetros estudados, frente aos efeitos das variáveis pH, tempo e temperatura de carbonatação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas considerações gerais sobre a cana-de-açúcar, principal matéria-prima do açúcar produzido no Brasil. Também estão descritas as operações unitárias do processamento da cana-de-açúcar e os processos convencionais de clarificação do caldo de cana destinado a produção de açúcar branco.

Além disso, destacam-se algumas das propriedades e implicações no processamento, dos principais componentes do caldo de cana-de-açúcar, considerando os itens de maior relevância à qualidade do produto final.

### 2.1 CANA-DE-AÇÚCAR: CONSIDERAÇÕES

#### 2.1.1 Histórico e aspectos econômicos

A cana-de-açúcar teve como centro de origem a região leste da Indonésia e Nova Guiné e ao longo de muitos séculos, se disseminou para várias ilhas do sul do Oceano Pacífico, Indochina, Arquipélago da Malásia e Bengala, aparecendo como planta produtora de açúcar na Índia tropical. Os Persas foram os primeiros a desenvolver técnicas de produção do açúcar estabelecendo as “rotas do açúcar” entre os países asiáticos e africanos (DELGADO; CESAR, 1977).

No Brasil, o plantio da cana-de-açúcar iniciou-se em São Paulo, no ano de 1522 e atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo ao País duas safras ao ano e conseqüentemente, produção de açúcar e etanol para os mercados interno e externo (UNICA, 2008).

Segundo dados da Companhia Nacional do Abastecimento (CONAB), referentes à safra de 2008, a área plantada de cana-de-açúcar foi de aproximadamente 9,5 milhões de hectares. Desse total, 84,97% estão na região

Centro-Sul e os 15,03% restantes, na região Norte/Nordeste. A produtividade média foi de 70.391 kg/ha, correspondendo à colheita de 674,78 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, das quais, 78,66% são destinadas à indústria sucroalcooleira e o restante (21,34%) à fabricação de cachaça, alimentação animal, sementes e outros fins. A produção nacional de açúcar foi de 32,78 milhões de toneladas e representou um acréscimo em relação à safra passada de 4,81%. Para a produção de álcool este número foi da ordem de 27,09 bilhões de litros, com um expressivo aumento na produção nacional de 17,73%.

A cultura da cana-de-açúcar apresenta grande importância no agronegócio brasileiro, representando a indústria sucroalcooleira cerca de 2% das exportações nacionais, além de reunir 6% dos empregos agroindustriais brasileiros e contribuir de maneira efetiva para o crescimento do mercado interno de bens de consumo (BOLOGNA-CAMPBELL, 2007; UNICA, 2008).

Além disso, a cultura da cana-de-açúcar é de grande versatilidade, sendo utilizada desde a forma mais simples como ração animal, até a mais nobre como o açúcar. Na cana nada se perde: do caldo obtêm-se o açúcar, a cachaça, o álcool, a rapadura e outros; do bagaço, o papel, a ração, o adubo ou o combustível; das folhas a cobertura morta ou ração animal. Assim, a agroindústria da cana-de-açúcar, direciona-se a integrar os sistemas de produção alimentar, não alimentar e energético, envolvendo atividades agrícolas e industriais, e ainda atua com vantagens comparativas em relação às outras matérias-primas, pelo fato de ser intensiva em mão-de-obra e o Brasil ter os menores custos de produção do mundo (VASCONCELOS, 2002).

A relevância da cana-de-açúcar no agronegócio brasileiro é indiscutível e apesar do Brasil destacar-se no cenário internacional por toda sua tecnologia já empregada nas diferentes etapas de produção, a pesquisa científica ainda tem muito a contribuir para a maximização do processo produtivo, desde a lavoura até a indústria (COSTA, 2005).

### 2.1.2 Cultura

A cana-de-açúcar (*Saccharum*), com habilidade única de estocar sacarose nos colmos, é uma planta tropical pertencente à família das gramíneas ou poáceas juntamente com os gêneros *Zea* e *Sorghum*. A cana-de-açúcar moderna, denominada por alguns pesquisadores, é considerada um híbrido complexo entre duas ou mais espécies do gênero *Saccharum* (*S. officinarum*, *S. spontaneum*, *S. barberi*, *S. sinense*, *S. edule* e *S. robustum*) (CHEN; CHOU, 1993).

De forma geral, a planta é constituída de um sistema radicular, dos colmos, onde a sacarose é predominantemente estocada, e das folhas dispostas ao redor da cana, nos nódulos inter colmos e também na parte superior da planta onde se localiza a gema apical (palmito) (MANTELATTO, 2005).

A parte morfológica da cana-de-açúcar de interesse comercial é o colmo, que possui sacarose industrializável. A composição química dos colmos é extremamente variável em função de diversos fatores como: variedade da cultura; idade fisiológica, condições climáticas durante o desenvolvimento e maturação, propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, tipo de cultivo entre outros (PARANHOS, 1987; MARQUES M.O.; MARQUES T.O.; TASSO JÚNIOR, 2001).

Um dos fatores de produção e desenvolvimento tecnológico, de maior importância a ser considerado em uma usina sucroalcooleira, é a escolha das variedades da cana-de-açúcar. Visto que as variedades são responsáveis pelo fornecimento da matéria-prima para a indústria, caracterizada como sendo colmos de cana-de-açúcar em adequado estágio de maturação, onde estão armazenados os carboidratos de reserva (MATSUOKA, 2000).

As variedades são híbridos obtidos por um cuidadoso e criterioso trabalho de seleção e melhoramento genético entre as variedades conhecidas, fazendo com que características desejáveis para regiões e situações específicas sejam agrupadas por cruzamentos (MARTINS, 2004).

Dentre as principais características a serem atendidas nas variedades citam-se as agrônômicas especiais de produtividade, rusticidade, resistência às pragas e doenças além de características industriais como alto teor de sacarose e médio teor de fibras (STUPIELLO, 1987).

### 2.1.3 Caldo de cana-de-açúcar

O caldo de cana está situado entre os entrenós da fase sólida na cana-de-açúcar, considerando que esta seja um composto bifásico sólido – líquido. A fase sólida da cana é constituída por um complexo pentoxan e lignocelulósico integrado por fibras celulósicas que formam os entrenós. Já a fase líquida ou, o caldo de cana propriamente dito, é uma solução aquosa contendo uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos sendo que destes 90%, aproximadamente, são os açúcares (SPENCER; MEADE, 1967).

As características de composição das variedades comerciais da cana-de-açúcar e sólidos solúveis do caldo de cana variam dentro de certos limites conforme o apresentado na TABELA 1.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E SÓLIDOS SOLÚVEIS NO CALDO

Componentes da cana-de-açúcar	(%) em massa na cana-de-açúcar
Água	73-76
Sólidos	24-27
Sólidos solúveis	10-16
Fibra (seca)	11-16
Constituintes do caldo de cana	(%) em sólidos solúveis
Açúcares	75-92
Sacarose	70-88
Glicose	2-4
Frutose	2-4
Sais	3,0-4,5
Ácidos orgânicos	1,5-5,5
Ácidos carboxílicos	1,1-3,0
Aminoácidos	0,5-2,5
Outros não-açúcares orgânicos	
Proteínas	0,5-0,6
Amido	0,001-0,100
Gomas	0,30-0,60
Ceras, gorduras, fosfolípídeos	0,05-0,15

FONTE: Modificado de CHEN; CHOU, 1993

O caldo da cana que flui das moendas, destinado à clarificação, pode ser descrito como um líquido opaco, variando da cor parda ao verde escuro, espumoso e viscoso. É uma mistura complexa, constituída por uma suspensão estável a qual contém um grande número de partículas com diferentes faixas de tamanho e

composição química heterogênea (AOKI, 1987). O pH do caldo de cana também apresenta variação, situado-se na faixa entre 4,7 e 5,6 (ANDRADE, 1998).

A classificação das partículas suspensas é apresentada na TABELA 2. O material suspenso, em sua maioria, consiste de fragmentos de celulose (bagacilho), terra, areia, argila, amido, ceras, gorduras e gomas. Entre os componentes solúveis do caldo encontram-se a sacarose, glicose, frutose, proteínas, oligossacarídeos, polissacarídeos, ácidos orgânicos, aminoácidos e sais (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DISPERSAS NO CALDO DE CANA

DISPERSÕES	DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	% MASSA	ESPÉCIE
GROSSEIRAS	$>0,1$	2-5	Bagacilho, areia, terra, gravetos.
COLOIDAIAS	$0,001 < \phi < 0,1$	0,05-0,3	Cera, gordura, proteínas, gomas, corantes, dextranas, amido.
MOLECULARES E IÔNICAS	$\phi < 0,001$	8-21	Açúcares (sacarose, glicose, frutose, manose). Sais minerais (sulfatos, cloretos, silicatos, fosfatos: K, Ca, Mg e Na). Ácidos orgânicos aconítico, oxálico, málico, etc.

FONTE: DELGADO; CESAR (1977)

A diferença na composição do caldo da cana-de-açúcar é um dos fatores que afetam as diversas operações unitárias de um processo industrial, em especial a purificação do caldo e, no caso de destilarias, a fermentação alcoólica (CESAR *et al.*, 1987).

Destaca-se a influência de inúmeros parâmetros na formação do perfil do caldo de cana. Entre eles: a variedade da cana, tipo de solo, adubação, condições climáticas, grau de maturidade da cana, tipo de colheita, tempo entre a queima, corte e o processamento, conteúdo de pontas e palha e também, por ser uma matéria-prima extrativa, por sua forma de extração (SOUZA, 1988).

A qualidade da cana para a indústria não pode ser avaliada simplesmente pelo seu teor de sacarose, ainda que seja o parâmetro mais importante, mas por todos os fatores citados, que têm conseqüências diretas da composição tecnológica da cana (PARANHOS, 1987).

## 2.2 PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO CALDO DE CANA

### 2.2.1 Sacarose

A sacarose, componente de maior interesse no processamento da cana, a qual se deseja obter na forma cristalizada, é susceptível a reações importantes. Dentre as quais, podem ser citadas, as reações de decomposição em meio ácido e básico, por efeito da temperatura, enzimas e microorganismos (MANTELATTO, 2005).

Em meio ácido, a sacarose sofre reação de inversão, resultando em açúcares redutores: glicose e frutose. A inversão ocorre em condições ácidas (pH < 7,0), e o grau de inversão da sacarose, em um determinado pH, é favorecido por altas temperaturas, longos tempos de exposição e baixa concentração de sacarose na solução (CHEN; CHOU, 1993).

Farine *et. al* (2000) estudaram a decomposição da sacarose em solução aquosa (65° Brix) considerando diferentes valores iniciais de pH (4, 5, 6, 7, 8 e 9), temperatura (65, 75 e 85°C) e tempo máximo de incubação (96 horas). Foram observadas taxas significativas de hidrólise da sacarose e formação de açúcar invertido quando a temperatura foi elevada para 75°C, nos valores de pH 4, 5 e 6 e após 48 horas de incubação. As perdas de sacarose foram completas, na temperatura de 85°C, após 24 horas de incubação em pH 4 e 5, e após 48 e 96 horas em pH 6 e 7, respectivamente. Entretanto, as taxas de hidrólise de sacarose foram baixas e lentas em xaropes com altos valores de pH (8 e 9).

Em meio alcalino, a degradação da sacarose sob aquecimento pode levar a formação de furfural, acetona, gliceraldeídos, ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico e dióxido de carbono entre outras substâncias (EDYE; CLARKE, 1995).

Para minimizar as perdas de sacarose, por inversão e degradação alcalina as condições de trabalho durante o processamento do caldo de cana-de-açúcar são monitoradas, de maneira que o pH permaneça o maior tempo possível próximo da neutralidade (pH 7,0) (ANDRADE, 1998).



O aquecimento da sacarose, a temperaturas elevadas ( $>140^{\circ}\text{C}$ ), desencadeia um grupo complexo de reações químicas originando produtos fortemente coloridos. A termólise causa a desidratação das moléculas de açúcar com a introdução de dupla ligação e formação de anéis anidros. Ligações duplas conjugadas absorvem luz e produzem cor. Os anéis insaturados condensam-se formando polímeros de coloração escura, denominados caramelos (FENNEMA, 1996).

O caramelo é uma mistura complexa de anidridos, com composição diferenciada dependente de tempo, temperatura e valor de pH no qual a reação ocorre. De acordo com Bourzutschky (2005a), aumentando-se os valores do pH, a formação da cor é mais acentuada do que com o aumento da temperatura. A formação da cor é dez vezes maior em pH 8,0 quando comparado ao pH 5,9. Além da formação dos anidridos um grande número de produtos voláteis é obtido incluindo monóxido e dióxido de carbono, ácido fórmico, aldeídos, cetonas, acroleína e furfural (HONIG, 1953).

Outro fator relacionado às perdas de sacarose é a presença de microorganismos. Os quais metabolizam a sacarose em ácido láctico, ácido acético, etanol, manitol, polissacarídeos (dextranas e levanas) e produzem enzimas que catalisam as reações de degradação da sacarose (MICHELENA *et al.*, 2006).

O microorganismo *Leuconostoc mesenteroides* é um dos mais relevantes por sintetizar a dextransucrase. Esta enzima polimeriza a sacarose em dextrana, polissacarídeo altamente viscoso, constituído de mais de 50% de moléculas de glicose ligadas linearmente na posição  $\alpha - (1 \rightarrow 6)$ . A incidência deste fenômeno tem grande impacto na etapa de filtração da sacarose além de reduzir o grau de pureza no produto final (OLIVEIRA; ESQUIAVETO; SILVA JÚNIOR, 2007).

Eggleston (2002), em testes laboratoriais, comparou a deterioração microbiológica, enzimática e química (degradação ácida) da sacarose, em caldo de cana-de-açúcar. Os resultados deste trabalho indicam que a presença de microorganismos no caldo de cana-de-açúcar é relevante do ponto de vista de perdas de sacarose, visto que, após 14 horas do estudo da deterioração da sacarose, a maior contribuição foi de ordem microbiológica, sendo responsável por 93% das perdas, enquanto que, a degradação enzimática contribuiu com 5,7% das perdas e a química com 1,3%.

### 2.2.2 Açúcares redutores

Os açúcares redutores são monossacarídeos que possuem a capacidade de reduzir o óxido de cobre. No caldo de cana, são representados principalmente por glicose (dextrose) e frutose (levulose), naturalmente presentes, ou formados a partir da hidrólise da sacarose.

A principal influência dos açúcares redutores no processamento do caldo de cana-de-açúcar é devido aos efeitos dos produtos de sua decomposição (formam compostos altamente coloridos - complexos de condensação coloidal, e substâncias melassigênicas – ácido aspártico) além da interferência negativa na morfologia final dos cristais de sacarose (HONIG, 1953, DELGADO; CESAR, 1977).

Soluções aquosas de glicose e frutose são degradadas com maior facilidade sob condições alcalinas ( $\text{pH} \geq 8$ ) e altas temperaturas ( $> 85^\circ\text{C}$ ) (FARINE *et al.*, 2000). De acordo com Clarke<sup>1</sup>, Edye e Eggleston (1997) *apud* Doherty e Rackemann (2008), a estabilidade máxima destas soluções ocorre em meio ácido com valores de pH 3 e 4.

### 2.2.3 Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos estão presentes na própria cana-de-açúcar, embora, alguns sejam produzidos durante o processamento do caldo, por degradação alcalina da glicose e frutose, ou ainda por degradação microbológica (BRUIJN<sup>2</sup>, 1986, *apud* DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

No caldo de cana entre os ácidos orgânicos identificados encontram-se o cítrico, málico, oxálico, acético, mesacônico, succínico, fumárico, serínico e aconítico. O ácido aconítico se destaca por sua maior concentração, três vezes

---

<sup>1</sup> CLARKE, M.A.; EDYE, L.A.; EGGLESTON, G.J.R. Sucrose decomposition in aqueous solution and losses in sugar manufacture and refining. In: HORTON, D. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. New York, p. 457, 1997.

<sup>2</sup> BRUIJN, J.M. de. PhD. Thesis., Delft University of Technology, 1986.

maior que os outros ácidos (VAN DER POEL<sup>3</sup>; SCHIWECK; SCHWARTZ, 1998, *apud* WALFORD, 2002; CHEN; CHOU, 1993).

A presença destes ácidos influencia negativamente no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, devido ao aumento da quantidade de cal requerida para o ajuste do pH. Além disso, os sais dos ácidos orgânicos, de alta solubilidade, competem com os íons fosfato por íons cálcio, prejudicando a precipitação do fosfato de cálcio (HONIG, 1953; DELGADO; CESAR, 1977).

#### 2.2.4 Compostos nitrogenados

O caldo de cana-de-açúcar contém, em média 200-600 ppm de nitrogênio, do qual cerca de 60% está presente como amônia e amino-compostos. Os compostos nitrogenados compreendem amidas de aminoácidos (asparagina e glutamina), compostos de alta massa molecular (proteínas) e aminoácidos (ácido aspártico e glutâmico) (SHARMA; JOHARY, 1984).

Do ponto de vista tecnológico, a presença dos compostos nitrogenados, exerce influência na clarificação, na formação de compostos coloridos, na centrifugação, na formação do cristal e na quantidade de açúcar recuperável (MANTELATTO, 2005).

As proteínas do caldo de cana apresentam diferentes pontos isoelétricos e sendo assim, algumas são removidas durante a clarificação enquanto outras permanecem ao longo do processo de fabricação do açúcar. Os aminoácidos, produzidos durante o processamento e aqueles originados da própria cana-de-açúcar, não são removidos durante a clarificação e combinam-se com os açúcares redutores para formar compostos coloridos (reação de *Maillard*) (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

A reação de *Maillard* é uma das mais importantes reações de formação de cor no processamento dos alimentos. É constituída por um conjunto de reações específicas, que ocorrem na presença de amins ou aminoácidos e açúcares

---

<sup>3</sup> VAN DER POEL, P.W.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T. **Sugar Technology – Beet and Cane Sugar Manufacture**. Berlin, 1998.

redutores, resultando em uma mistura complexa de compostos escuros. De acordo com Bourzutschky (2005b) a formação de cor é influenciada, principalmente, pela temperatura, relação exponencial, tempo, inicialmente relação linear e após 20 minutos relação exponencial, e por meio alcalino.

#### 2.2.5 Ceras e lipídeos

Na cana-de-açúcar estes compostos estão presentes, em maior quantidade, na casca e na região dos colmos. As ceras são incorporadas ao caldo de cana durante o processo de extração, em maior ou menor quantidade, dependendo da temperatura da água (HONIG, 1953, COPERSUCAR, 1987).

As ceras e gorduras por serem produtos de baixa densidade, tendem a acumular na parte superior do decantador em forma de espuma. Durante a clarificação os precipitados volumosos, formados durante a decantação, arrastam parte das ceras contidas no caldo misto e juntamente com as espumas removem grande parte destes compostos. Lipídeos remanescentes no caldo clarificado atribuem efeitos negativos a fase de filtração do açúcar bruto durante as operações de refino (DELGADO; CESAR, 1977).

#### 2.2.6 Corantes

Certos componentes do caldo de cana-de-açúcar apresentam-se em pequenas quantidades, porém, seu impacto no processamento e na qualidade do produto final é de extrema significância. Neste sentido, destacam-se os corantes, os quais representam apenas 17% de 1% dos não açúcares contidos no caldo de cana HONIG (1953).

Dentre os principais corantes da cana-de-açúcar que aparecem no caldo misto, destacam-se as clorofilas (pigmentos fotossintéticos verdes), caroteno

(amarelo), xantofilas (amarelo) e os flavonóides (flavonas, flavonóis, chalconas, catequinas e antocianinas) (MERSAD *et al.*, 2003). Do ponto de vista do processamento do açúcar o grupo dos flavonóides é o mais crítico, sendo responsável por 30%, em pH 7,0, da cor no açúcar mascavo.

A cor ou os corantes presentes no açúcar também podem derivar de certos não açúcares da cana, que em condições normais, são incolores, porém, ao reagirem com outras substâncias formam matéria colorida. Gillett (1953) indica três grupos principais de precursores de cor, a saber, polifenóis (reagem com o oxigênio e íons ferro), aminoácidos (reação de *Maillard*) e compostos ferrosos (reagem com compostos orgânicos).

Durante o processamento do açúcar, determinadas condições (enzimática, alcalinidade, temperatura), podem levar a formação de compostos coloridos. Basicamente, quatro grupos destes compostos são distinguidos: as melaninas (escurecimento enzimático), melanoidinas (reação de *Maillard*), caramelos (sacarose e monossacarídeos em temperaturas superiores a 200°C) e produtos de degradação alcalina da hexose e/ou frutose (BOURZUTSCHKY, 2005a).

### 2.2.7 Polissacarídeos

Os polissacarídeos são compostos de alta massa molecular e têm efeito direto na qualidade do açúcar. Eles aumentam a viscosidade das soluções de açúcar, reduzem a taxa de filtração, retardam o crescimento do cristal e causam a distorção do cristal de açúcar. Os principais polissacarídeos presentes no processamento da cana-de-açúcar compreendem amido, dextranas, polissacarídeos nativos da cana – ISP (Indigenous Sugarcane Polysaccharides, polímero de arabinose, galactose e ácido glucurônico) e sarkaran (polímero de glicose) (ROBERTS *et al.*, 1976).

O amido é composto por uma mistura de dois polímeros: um polissacarídeo essencialmente linear denominado amilose, no qual, as unidades de glicose estão unidas por ligações  $\alpha(1-4)$ , e um polissacarídeo altamente ramificado denominado

amilopectina. Neste último, a ligação do esqueleto glicosídico é  $\alpha(1-4)$ , porém, nos pontos de ramificação, as ligações são  $\alpha(1-6)$  (FENNEMA, 1996).

A remoção do amido, durante o processo de clarificação, se deve, principalmente, ao efeito da temperatura sobre a solubilidade deste composto. Embora, o amido seja pouco solúvel em água fria, é solúvel em água quente. Desta maneira, grande parte é removida com o aquecimento. No entanto, a quantidade que permanece no xarope, pode ser suficiente para retardar a cristalização nos cozedores e as taxas de filtração nas refinarias. Em açúcares com alto nível de polarização (VHP e VVHP) e níveis extremamente baixos de amido nos cristais, é freqüente o uso da enzima  $\alpha$ -amilase nos evaporadores a fim de evitar transtornos durante a cristalização e filtração (CHEN; CHOU, 1993).

A dextrana é um produto da degradação microbiológica da cana-de-açúcar, provocada por determinado microorganismo contaminante, o *Leuconostoc mesenteroides*. Este polissacarídeo forma uma massa gelatinosa que pode bloquear as peneiras, juntamente com o bagacilho, assim como, retardar a cristalização da sacarose e tornar os méis mais viscosos (DELGADO; CESAR, 1977).

As pectinas são polímeros lineares essencialmente compostos de pontes de  $\alpha$ -1,4 D - unidades de ácido galacturônico, caracterizado por metilação ( $-\text{CH}_3$ ) de seus grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ). Estas substâncias, devido à interação pectina-açúcar, possuem a característica de aumentar a viscosidade das soluções, além de, elevar o coeficiente de solubilidade da sacarose, dificultando a sua recuperação. Em condições de caleagem, as pectinas são, em sua maior parte, removidas em forma de pectato de cálcio (GIORNO *et al.*, 1998).

#### 2.2.8 Compostos inorgânicos

Os constituintes inorgânicos da cana-de-açúcar ocorrem na forma de íons, sais, integrantes de complexos moleculares orgânicos ou como compostos insolúveis. Os principais cátions são o potássio, elemento que aparece em maior quantidade (60% das cinzas presentes no caldo), cálcio, ferro, alumínio, sódio,

magnésio, manganês, cobre, zinco e boro. Entre os anions destacam-se os fosfatos, cloretos, sulfatos, nitratos, silicatos e oxalatos (CHEN; CHOU, 1993).

Estes não-açúcares inorgânicos, de natureza insolúvel ou que se tornam insolúveis durante a operação de concentração e cristalização contaminando o açúcar elaborado, exercem grande influência no processo de purificação do caldo. No tratamento químico participam de reações alterando o ponto isoelétrico do caldo, removendo ou formando compostos coloridos e nas etapas posteriores exercem influência na solubilidade da sacarose, na velocidade de crescimento dos cristais e na esgotabilidade dos méis (VAN DER POEL; SCHIWECK; SCHWARTS, 1998).

## 2.3 PROCESSAMENTO DA CANA-DE-AÇÚCAR

As etapas de processamento da cana-de-açúcar, destinada à produção de açúcar branco, preliminares à clarificação do caldo, estão descritas nos tópicos a seguir.

### 2.3.1 Operações preliminares

Nas operações preliminares encontram-se as atividades desenvolvidas no campo, tais como a avaliação do estágio de maturação da cana, o corte e carregamento, até o transporte e o descarregamento dentro da indústria.

A maturação da cana-de-açúcar é um fator importante a ser considerado, visto que o rendimento e a qualidade do caldo diferem significativamente durante o período de maturação (LACKSHMIKANTHAM, 1983).

O caldo de cana de boa qualidade possui alto valor de sólidos solúveis (°Brix) do qual, a maior proporção é de sacarose. De acordo com Marques, M.O., Marques T.A. e Tasso Júnior (2001), o teor de sacarose na planta aumenta progressivamente até um determinado valor, o ponto máximo. Em seguida, inicia-se um processo de hidrólise ou inversão da sacarose por enzimas da própria planta

(obtenção de energia para processos vitais), fazendo com que o teor total de açúcar na planta decresça progressivamente. Em consequência disso, a cana-de-açúcar tem seu período útil de industrialização (PUI), que se inicia na época em que as mesmas passam a apresentar o teor mínimo de sacarose estabelecido, que permita a sua industrialização e deve terminar antes que o teor de sacarose comece a decair. Este é um dos critérios utilizados para a classificação das variedades, de cana-de-açúcar. Desta maneira, considerando-se as regiões Centro-Sul do Brasil, têm-se variedades precoces (condições de corte nos meses de maio a junho), variedades médias (aptas à industrialização nos meses de julho a agosto) e variedades tardias (condições de corte nos meses de setembro a novembro). Entretanto, apenas o teor de sacarose para a avaliação da cana-de-açúcar na indústria não é suficiente. Teores de açúcar redutor e a pureza, no caldo, bem como a fibra na cana são variáveis consideradas nessa avaliação.

Em relação à colheita, a cana pode ser colhida verde (crua) ou queimada. O corte pode ser realizado manualmente ou mecanicamente (inteira ou picada), de acordo com a topografia da plantação e dos recursos disponíveis. A estocagem da cana deve ser feita no máximo por 2 dias, de forma a evitar a perda de açúcar por decomposição bacteriológica e por ação do próprio metabolismo da planta. Além disso, pode ocorrer ressecamento nos colmos e conseqüentemente, dificuldades na moagem, aumentando as perdas de sacarose no bagaço (MARQUES *et al.*, 2008).

A cana-de-açúcar, transportada do campo para a indústria de acordo com a peculiaridade da região produtora (em lombo de animal, ferrovia, hidrovía e rodovia) ao chegar à usina, é analisada quanto ao teor de sacarose e segue para o processamento. Algumas usinas fazem uso de um sistema de lavagem da cana antes da moagem, outras não (TFOUNI, 2005). A recepção da cana é realizada em mesas laterais de alimentação da esteira, na qual é lavada e, por meio de uma esteira metálica, passa para a fase de preparo. O preparo consiste em picar e desintegrar a cana, rompendo as células que contêm o caldo rico em açúcar. Essa operação facilita a extração do caldo pela moagem, aumentando a capacidade das moendas e produzindo um bagaço de maior aceitação à embebição. Para o preparo da cana pode ser utilizado um conjunto de facas rotativas ou um desfibrador, ou ambos trabalhando em conjunto. Ao fim do preparo, a cana vai para as moendas, onde é extraído o caldo (TFOUNI, 2005; UNICA, 2008).



### 2.3.2 Extração do caldo

A extração do caldo de cana-de-açúcar nas usinas brasileiras, em sua maioria, realiza-se a partir da moagem, com embebição. O outro sistema (Difusão) é amplamente empregado na Europa em usinas que processam beterraba açucareira. As informações deste tópico estão descritas de acordo com Marques M.O.; Marques T.A.; Tasso Júnior, 2001 e Marques M.O. *et al.*, 2006.

As moendas convencionais são constituídas de três rolos (ternos), dispostos em triângulo, de modo que a fibra seja comprimida duas vezes: entre o rolo superior (móvel) e o de entrada (fixo), e entre o rolo superior e o de saída (fixo), conforme FIGURA 1. No entanto, somente a pressão não expelle mais do que 90% do caldo contido nas fibras, e torna-se necessário fazer a embebição do bagaço para recuperar maior volume de caldo.

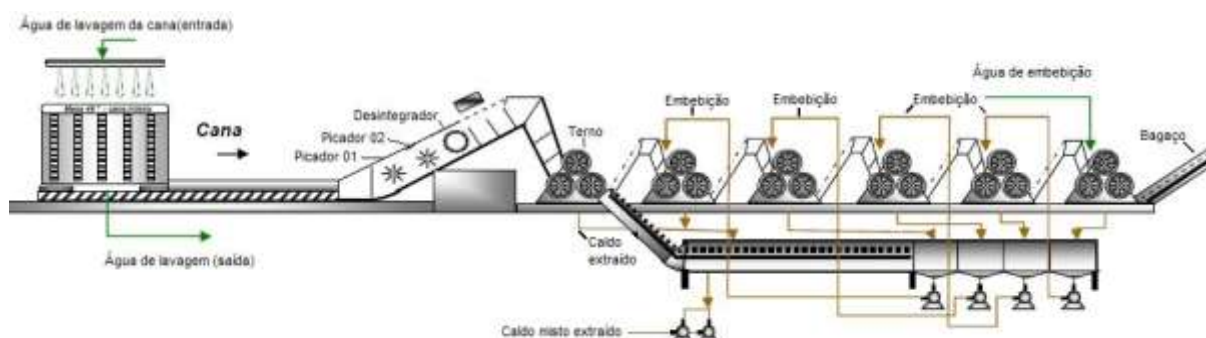


FIGURA 1 – EXTRAÇÃO DO CALDO DE CANA EM MOENDAS  
FONTE: CAMARADO (2008)

A embebição pode ser simples ou composta. A simples consiste em adicionar apenas água em um ou mais pontos dos conjuntos de ternos, sobre a cana em processo. Enquanto que na embebição composta, a água é distribuída transversalmente ao bagaço da esteira intermediária que alimenta o último terno. O último caldo extraído é então retornado à penúltima esteira e assim até o segundo terno. O caldo do segundo terno é misturado ao caldo da moagem seca do esmagador e do primeiro terno, constituindo o que é então, denominado de caldo misto.

No processo de difusão, o caldo é deslocado da cana desintegrada por um fluxo contracorrente de água. O equipamento que se convencionou chamar de

difusor é na realidade um lixiviador de cana e os quais podem ser oblíquos, horizontais ou circulares.

O processamento da beterraba, no qual é aplicado o verdadeiro processo de difusão, a elevada temperatura de operação promove a ruptura das membranas das células que contêm a solução rica em sacarose, aumentando desta forma sua permeabilidade e permitindo que a sacarose passe pelas membranas na direção de uma solução com menor concentração, transferência de massa por diferença de concentração. No caso da cana-de-açúcar, as células que contêm sacarose são completamente insensíveis à temperatura, de maneira que no difusor de cana a sacarose é extraída exclusivamente por um processo de lavagem repetitiva, passando por diluição para a solução de menor concentração. Esta é a razão principal da necessidade de um excelente preparo da cana, para que seja possível à água entrar em contato com o maior número de células abertas e assim alcançar os elevados índices de extração no difusor.

### 2.3.3 Peneiragem do caldo

As informações deste tópico estão descritas, detalhadamente, por Delgado e Cesar (1977).

O caldo de cana extraído das moendas (caldo misto) contém impurezas grosseiras, tais como: bagaço, pedaços de cana, areia e terra, que são removidos por peneiras. A remoção destas impurezas faz-se necessária antes que se passe a fase de clarificação, pois as mesmas promovem freqüentes entupimentos de bombas, propiciando incrustações em canalizações, e em tubulações dos corpos aquecedores e evaporadores.

Vários são os tipos de peneiras utilizadas na prática da remoção de impurezas grosseiras presentes no caldo e podem ser reunidas em três tipos básicos: fixas (Cush-cush e DSM), vibratórias e rotativas.

As peneiras utilizadas com maior freqüência, e as primeiras a remover as impurezas do caldo misto, são as do tipo Cush-cush. Essas são constituídas por chapas laterais de altura variável, uma tela fixa horizontal, com espessura de 1,0

mm e perfurações de 0,8 a 1,0 mm nas primeiras moendas, enquanto que nos últimos ternos, a espessura deve ser de 1,5 a 2,0 mm e as perfurações de 1,5 mm. O caldo peneirado é coletado na parte inferior em um tanque de recepção.

As vantagens do uso de peneiras do tipo Cush-cush, são a grande capacidade e a simplicidade de trabalho. Porém, apresentam algumas desvantagens, como o grande desgaste nas telas perfuradas e correntes por trabalharem mergulhadas em caldo ácido. Vale a pena destacar também, que as sujeiras acumuladas propiciam o desenvolvimento de microorganismos como o *Leuconostoc mesenteroide*, que produz dextrana e de agentes de fermentações que causam a decomposição do caldo. Portanto, deve-se tomar um rigoroso cuidado na limpeza do equipamento.

A peneira DSM (Dutch State Mines) consta de uma superfície filtrante e um depósito receptor de caldo, não possuindo nenhuma parte móvel. É usada para a filtração do caldo vindo direto da moenda ou para a filtração secundária. Nesse caso, a operação é realizada em duas etapas, sendo que na primeira a abertura é de 3,0 mm e na outra de 1,0 mm.

Destacam-se as seguintes vantagens das peneiras DSM: não possuem partes móveis, são instaladas sobre moendas, distribuem o bagaço por igual sobre a esteira transportadora e produzem caldo com poucos sólidos em suspensão.

As peneiras vibratórias podem ser empregadas tanto para o caldo proveniente das moendas como para a peneiragem secundária, utilizando-se neste caso de uma malha bastante fina. O conjunto é constituído de uma tela de filtração vibrante com inclinação entre 15 e 35°, uma estrutura metálica, um tanque receptor e um motor.

As peneiras rotativas podem ser empregadas para complementar o trabalho de uma primeira peneiragem mais grosseira, ou para o caldo vindo diretamente das moendas. O caldo é alimentado na parte interna superior e flui para um depósito colocado sob a peneira, enquanto que o bagacilho é deslocado pelo próprio movimento de rotação para a extremidade inferior por onde sai. Este material é transportado por um condutor e distribuído entre os ternos da moenda para recuperar o caldo remanescente.

O emprego das peneiras rotativas ainda é limitado, e devido a sua localização ao nível do solo, apresenta facilidade de contaminação por microorganismos, principalmente, do *Leuconostoc mesenteroide*.

#### 2.3.4 Pesagem do caldo

A pesagem do caldo é a operação básica de todo o controle do processo de fabricação. Pois, juntamente com outras determinações possibilita verificar se o processo fornece o melhor resultado prático, verificando-se os valores que indicam a grandeza das perdas que ocorrem na fábrica.

Vários são os métodos empregados para a determinação da quantidade de caldo enviada ao processamento. Entre os principais equipamentos mencionam-se: medidores de vazão, caixas medidoras de volume, balanças registradoras, dentre outros. As balanças registradoras destacam-se na preferência, devido ao fato de que o peso independe da temperatura, a qual varia durante o dia e ao longo da safra não sendo, portanto, necessário o monitoramento desta variável (MARQUES, M.O., MARQUES T.A.; TASSO JÚNIOR, 2001).

### 2.4 CLARIFICAÇÃO DO CALDO DE CANA

#### 2.4.1 Considerações gerais

A clarificação do caldo de cana é um dos processos unitários mais crítico das usinas açucareiras. Visto que a qualidade da clarificação influencia na filtração do caldo, no cálculo do coeficiente de transferência de calor no evaporador, na cristalização da sacarose e a na qualidade e quantidade do açúcar produzido. Também afeta a cor, a morfologia dos cristais, as cinzas e o conteúdo de polissacarídeos no produto final (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

O objetivo principal da clarificação é a remoção dos não-açúcares, impurezas presentes no caldo misto, as quais se encontram na forma solúvel, coloidal e insolúvel em suspensão. Deve ser conduzida de maneira que as perdas de sacarose por inversão e destruição dos açúcares redutores permaneçam em um nível mínimo durante o processo subsequente de recuperação do açúcar, maximize

a taxa de sedimentação e obtenha um volume de lodo mínimo (AOKI, 1987; COPERSUCAR, 1987; SOUZA, 1988).

O processo consiste em promover a coagulação máxima de seus colóides e formar um precipitado insolúvel que adsorva e arraste as impurezas responsáveis por sua aparência turva, separando a matéria suspensa por sedimentação (CHEN; CHOU, 1993).

O caldo de cana, de acordo com o descrito anteriormente, é constituído por diferentes elementos os quais, formam uma suspensão coloidal estável. Sendo que a fonte mais importante desta estabilidade cinética é a carga elétrica na superfície das pequenas partículas que constituem os colóides. Devido a esta carga, os íons com cargas de sinais opostos tendem a se agrupar em torno delas constituindo uma atmosfera iônica (ATKINS; DE PAULA, 2002).

Conseqüentemente, esta característica estabelece uma diferença de potencial entre as partículas. Conforme as partículas aproximam-se umas das outras, as forças superficiais tornam-se mais significativas, destacando-se as forças de origem eletrostática (forças de ligação de longa distância), Van der Waals (ligações formadas do resultado das forças de curta distância de atuação), adsorção mútua e reações de hidratação (FERREIRA FILHO, 1996).

As camadas carregadas eletricamente somadas aos efeitos do movimento térmico levam à formação de uma dupla camada elétrica. Na FIGURA 2, está representado o modelo da dupla camada, considerando uma partícula carregada negativamente. Esse modelo prevê a existência de uma camada compacta (dupla camada rígida) com o ordenamento rígido de cargas positivas e negativas nos dois lados (sólido/solução) da interface. Completa o modelo, uma segunda camada móvel e difusa com a carga elétrica necessária para completar a carga da primeira camada rígida, obtendo-se o equilíbrio de cargas entre as fases em contato (AOKI, 1987).

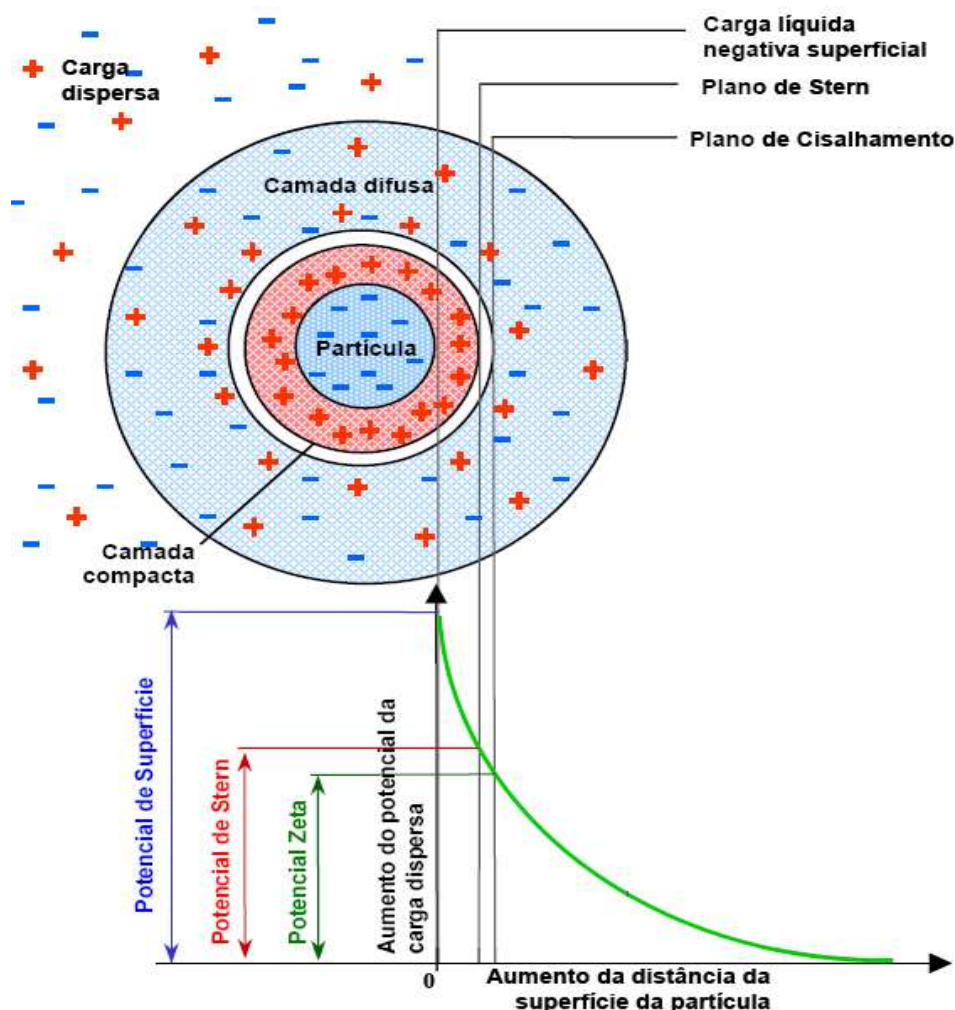


FIGURA 2 - MODELO ELÉTRICO DA CAMADA DUPLA DE UMA SUPERFÍCIE DE PARTÍCULA COM CARGA NEGATIVA

FONTE: QMCUEB<sup>4</sup>, 2006, *apud* CHAO, 2006.

O efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces, entre o plano de cisalhamento da unidade e o meio circundante é denominado “Potencial Zeta” (PZ) o qual, é responsável pelo comportamento eletrostático da partícula coloidal (AOKI, 1987).

O potencial Zeta é um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões coloidais. Quanto maior o potencial Zeta, maior a probabilidade de a suspensão ser estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação (CHAO, 2006). Ou seja, o PZ das partículas dispersas pode ser considerado uma medida indireta da força repulsiva entre as partículas dispersas.

<sup>4</sup> QMCUEB. Revista eletrônica da UFSC. Florianópolis – SC. Disponível em <[http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/forças\\_intermoleculares.html](http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/forças_intermoleculares.html)>

A neutralização do PZ é considerada a remoção da resistência à aglomeração das partículas. A partir disso, de acordo com Chen e Chou (1993), o processo de clarificação apresenta três estágios básicos:

- 1 - Reduzir o PZ das partículas dispersas o mais próximo de zero possível;
- 2 - Permitir que as partículas coloidais neutras formem aglomerados;
- 3 - Agrupar os aglomerados de maneira a formar grandes flocos com sedimentação rápida.

Portanto, o equilíbrio da dispersão coloidal estável (caldo de cana) pode ser rompido, permitindo a formação de aglomerados. A alteração em determinados parâmetros, tais como, o pH e a temperatura, permitem a desestabilização dos colóides. Visto que a magnitude da carga elétrica das partículas dispersas é dependente do pH e o caldo ao ser aquecido, tem suas proteínas coaguladas ou precipitadas que se depositam sobre as partículas coloidais, iniciando a desestabilização da suspensão (BENNETT, 1973). Para tanto, diferentes processos foram desenvolvidos e dependem do tipo de açúcar a ser produzido.

O Brasil produz, em escala industrial e maior proporção, dois tipos de açúcar: o cristal branco e o açúcar bruto (VHP e VVHP - matéria-prima das refinarias). Fundamentalmente, os processos de clarificação adotados nas usinas brasileiras compreendem a sulfitação e a defecação (calagem), para a obtenção do açúcar cristal branco e açúcar bruto, respectivamente.

A seguir estão descritos os principais processos de clarificação do caldo de cana, enfatizando-se a sulfitação, processo tradicional, e a carbonatação, tema deste estudo.

#### 2.4.2 Calagem

A calagem ou defecação consiste na adição de cal hidratada (leite-de-cal), suficiente para neutralizar os ácidos orgânicos presentes no caldo. Em geral, são utilizadas 500 a 800 g de cal por tonelada de cana, de modo a obter o pH do caldo

entre 7,0 e 7,5. Na seqüência, o caldo caleado é aquecido a 90-105°C (HONIG, 1953).

A presença de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e o aumento da temperatura levam a formação de um precipitado flocoso de composição complexa, na qual se encontram partículas de fosfato de cálcio, sais de ácidos orgânicos, proteínas desnaturadas (albumina), gorduras, ceras e gomas. Esse precipitado adsorve e arrasta grande parte do material suspenso no caldo, sendo posteriormente separado por decantação (HUGOT, 1977).

Devido às dificuldades em clarificar certos caldos, modificações no processo de clarificação e equipamentos têm sido desenvolvidas, levando a distintos procedimentos. Chen e Chou (1993) destacam as seguintes modificações:

- Método de adição de cal: como leite cal, em batelada ou continuamente, como sacarato.
- Controle sobre a quantidade de cal: testes periódicos, registro contínuo de pH, adição automática a partir do controle de pH.
- Tempo de adição da cal: antes do aquecimento, após o aquecimento, fracionadamente antes e após o aquecimento.
- Temperatura: ebulição, superaquecimento, aquecimento em dois estágios.
- Tratamento do caldo em diferentes ternos de moendas: clarificação simples, composta e separada.
- Tratamento da borra: filtração única, dupla filtração, retorno do filtrado às moendas, e nova clarificação separada.

Embora diversos não-açúcares sejam precipitados com a calagem, este processo é deficiente quanto à remoção dos polissacarídeos e compostos coloridos. Para melhorar a eficiência deste tratamento, podem ser adicionados polieletrólitos, copolímeros de acrilamida e acrilato de sódio com longas cadeias, parcialmente hidrolisadas (25 a 30%) e alta massa molecular (> 15 milhões) que agrupam os coágulos em flocos maiores favorecendo a decantação (SOUZA, 1988). Além disso, em caldos deficientes de fosfato, associa-se à defecação o processo de fosfatação descrito a seguir.



### 2.4.3 Fosfatação

A clarificação do caldo de cana empregando-se o processo de fosfatação consiste na adição de ácido fosfórico combinado à calagem. Quantidades que variam entre 50 e 200 ppm, expresso em pentóxido de fosfato ( $P_2O_5$ ), são adicionadas dependendo do conteúdo de fosfato presente no caldo. Geralmente, realiza-se a fosfatação antes da calagem para que o ácido precipite parte dos colóides, enquanto que, a cal neutraliza o meio e permite a formação dos flocos de fosfato de cálcio, os quais agregam as impurezas coloidais e adsorvem os compostos coloridos. O precipitado é então separado por sedimentação ou por flotação (HUGOT, 1977).

O desempenho da fosfatação, na clarificação do caldo de cana, segundo El-Kader, Mansour e Yassin (1983), é superior à sulfitação, pois, remove maior quantidade de cinzas, ceras, gomas e proteínas, apresenta menor percentual de óxido de cálcio no caldo clarificado e cor menos intensa. Quando comparada à carbonatação, são similares na remoção de cor, porém, a velocidade de sedimentação é menor e a filtração do precipitado apresenta maior dificuldade.

### 2.4.4 Sulfitação

A sulfitação constitui o principal processo de clarificação do caldo de cana empregado nas usinas brasileiras que produzem açúcar cristal branco. Consiste, basicamente, na adição de dióxido de enxofre gasoso ( $SO_2$ ) ao caldo misto, pré-aquecido a temperatura de 60°C, até atingir o valor de pH entre 3,8 e 4,2 (aproximadamente 150 a 300 g de enxofre por tonelada de cana) e posterior alcalinização com leite de cal até pH 7,0-7,2. A neutralização do caldo sulfitado, conduz a formação do precipitado pouco solúvel, sulfito de cálcio, o qual atua na adsorção dos compostos coloridos e outras impurezas. Em seguida, o caldo é aquecido a temperatura entre 100-105°C e enviado aos sedimentadores para a remoção dos compostos precipitados (HONIG, 1953; DELGADO; CESAR, 1977).

De forma semelhante ao que ocorre no processo de defecação, a sulfitação pode ser conduzida de diferentes maneiras em função da combinação entre os seguintes fatores, apresentados por Chen e Chou (1993):

- Seqüência da adição de cal e SO<sub>2</sub>: primeiramente calagem, primeiramente sulfitação, adição simultânea de cal e gás, procedimento fracionado.
- Temperatura: sulfitação a quente ou a frio, aquecimento gradativo.
- Adição dos reagentes: batelada, contínua, com controle manual, com controle automático.

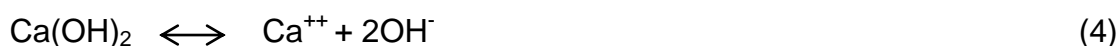
Determinadas usinas utilizam-se de coadjuvantes para melhorar o processo de clarificação. No caso do caldo de cana possuir baixo teor de fosfato (< 200 ppm) faz-se a adição de fosfatos solúveis permitindo a formação do precipitado fosfato de cálcio que contribui para a retirada de impurezas do meio (DELGADO; CESAR, 1977). Além disso, 2 a 5 ppm de um polieletrólito dissolvido em água com concentração de 0,1%, são empregados para auxiliar na decantação (BENNETT, 1973).

#### 2.4.4.1 Principais reações

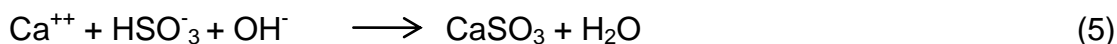
Honig (1953) apresenta as principais reações envolvidas no processo de sulfitação. Primeiramente, o SO<sub>2</sub> gasoso, ao ser borbulhado no caldo, é absorvido pela água, até alcançar o equilíbrio, formando o ácido sulfuroso o qual acidifica o meio segundo a reação (1). Este, de acordo com a teoria da dissolução eletrolítica, ioniza-se, reações (2) e (3), formando o íon bissulfito:



Com a adição do leite de cal, os íons Ca<sup>++</sup> e OH<sup>-</sup> estão dissociados no meio de acordo com a reação (4).



Nesse meio, tem-se em conjunto uma reação ácido-base que leva à neutralização da acidez, anteriormente formada, e a obtenção do precipitado sulfito de cálcio, conforme a reação (5).



Este é o princípio básico da clarificação do caldo de cana, por sulfitação. Na prática, a neutralização do ácido sulfuroso requer um tempo mais ou menos longo e temperatura acima de 100°C, para reduzir a solubilidade do sulfito de cálcio, pois, este sal é mais solúvel a baixas temperaturas. O ideal é a formação de cristais volumosos que facilitam a sua remoção evitando a incrustação dos equipamentos e tubulações utilizados nas etapas posteriores do processo (HONIG, 1953).

Durante o processo de sulfitação, além do sulfito de cálcio outros sais são formados, devido à combinação da cal com os ácidos orgânicos e outros componentes do caldo. Entre estes estão os sais de fosfato ( $\text{CaHPO}_4$  - fosfato de cálcio,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  - hidroxiapatita) que se precipitam e auxiliam o processo de clarificação adsorvendo partículas coloidais e impurezas coloridas (DEBEN, 1976; JOURANI; BOUNAHMIDI; LANGUERIE, 1995; JOURANI; BOUNAHMIDI, 1995).

Destaca-se ainda, que a ação do dióxido de enxofre não se resume somente ao rompimento da estabilidade coloidal do caldo e conseqüente precipitação dos colóides que nesse meio encontram seu ponto isoelétrico. O  $\text{SO}_2$  tem propriedade descorante, em razão do seu caráter redutor, preservativa, evitando o desenvolvimento de microorganismos prejudiciais ao processo, e também reduz a viscosidade, por precipitar certos colóides, melhorando a decantação e a qualidade do caldo para evaporação e cozimento, produzindo dessa forma méis mais esgotados (PAYNE, 1989).

#### 2.4.4.2 Restrições à sulfitação

Apesar da sulfitação ser o método mais utilizado no tratamento do caldo de cana-de-açúcar, no Brasil e em países produtores de açúcar branco, este processo

apresenta alguns aspectos que têm restringido o seu uso. Entre estes, destacam-se as normas de segurança alimentar, questões de ordem operacional, tecnológica e ambiental.

Observa-se uma tendência mundial na redução do uso de compostos a base de enxofre nos alimentos, devido aos seus possíveis efeitos nocivos ao consumidor. E também, porque a presença destes compostos pode prejudicar a qualidade dos produtos que utilizam o açúcar como matéria-prima, caso das indústrias de laticíneos e bebidas carbonatadas.

Do ponto de vista do processo, a sulfitação apresenta sérios problemas de irregularidade, dificuldade operacional, perdas de sacarose por se trabalhar em valores de pH que chegam na faixa de 3,8-4,3, e devido a reação de solubilização entre o SO<sub>2</sub> gasoso e o caldo não ser perfeita, ocasionando variações de pH final no caldo sulfitado e a conseqüente inversão da sacarose. Isto leva a obtenção de produtos de qualidade inferior, incluindo, mas não limitando, a alta concentração de SO<sub>2</sub> e problemas de estocagem (CHOU *et al.*, 2006).

Além disso, na sulfitação do caldo de cana, o SO<sub>2</sub> é obtido pela queima do enxofre elementar, em fornos rotativos, na própria indústria. Esta atividade pode lançar grandes quantidades de dióxido de enxofre ao ambiente, provocando sérios problemas ambientais, como chuvas ácidas, desconforto no ambiente de trabalho das fábricas e corrosão em metais nas instalações industriais (RUAS, 1993).

#### 2.4.5 Carbonatação

A carbonatação é um processo comum na purificação do caldo de beterraba e foi introduzido na clarificação do caldo de cana, em Java, por volta de 1880 (ROCHA, 1987). Em países como Inglaterra, Austrália e África do Sul é empregado no refino de açúcares brutos (VIEIRA, 1982). Enquanto que no Brasil não apresenta aplicação em escala industrial.

Este processo consiste em adicionar leite de cal e gás carbônico (CO<sub>2</sub>) ao caldo de cana, sob condições controladas, formando um precipitado cristalino o carbonato de cálcio. Este, por sua vez, adsorve e incorpora grande parte da matéria

coloidal e insolúvel, os não açúcares inorgânicos e as substâncias que conferem cor ao caldo. Na seqüência, o precipitado é separado do caldo clarificado por filtração (CHEN; CHOU, 1993, MOODLEY *et al.*, 2003).

A técnica da carbonatação pode ser conduzida de diferentes maneiras, entre elas destaca-se a dupla carbonatação, carbonatação do caldo intermediário e carbonatação contínua, descritas resumidamente a seguir.

#### 2.4.5.1 Diferentes processos

Na dupla carbonatação, também conhecida como o processo de Haan, primeiramente, o caldo misto é aquecido a temperatura de 55°C e acrescenta-se leite de cal (12-20°Bé) até atingir um valor de pH entre 10,5-11. Nesta etapa são formados os sais insolúveis de cálcio que serão os núcleos dos cristais de carbonato de cálcio. No primeiro carbonatador o CO<sub>2</sub> é borbulhado e adiciona-se leite de cal até atingir um valor de pH entre 9,5-9,8. Na seqüência o caldo é filtrado, aquecido a temperatura de 70°C de onde segue para o segundo carbonatador, no qual recebe CO<sub>2</sub> até atingir pH 8,2-8,5. Novamente o caldo é filtrado, precedido ou não de decantação. O caldo filtrado é sulfitado, borbulhando-se SO<sub>2</sub> até que se atinja pH 7,0-7,5 onde é então enviado para a etapa de concentração (HONIG, 1953, CHEN; CHOU, 1993).

No método da carbonatação do caldo intermediário, o caldo misto é aquecido a 55°C e caleado até atingir pH 7,5. Em seguida, sem a remoção do precipitado, é concentrado a 40 Brix e denominado de caldo intermediário. No primeiro carbonatador, adiciona-se ao caldo intermediário cal até elevar o pH a 10,5-11 e borbulha-se CO<sub>2</sub> até pH 9,5. Filtra-se o caldo que segue para o segundo carbonatador, onde o CO<sub>2</sub> é adicionado até pH 8,2-8,5. Novamente, o caldo é filtrado e sulfitado até pH 7,5 (DELGADO; CESAR, 1977).

Honig<sup>5</sup> (1950, citado por Aoki, 1987) comparou os métodos de carbonatação de Haan e do caldo intermediário e, em termos de economia de cal, remoção de

---

<sup>5</sup> HONIG, P. Removal of nonsugars in the carbonatation process. **Sugar**, New York, n. 45, p. 35-37, 1950.

sulfato e rendimento em sacarose o método da carbonatação do caldo intermediário apresentou os melhores resultados.

O processo contínuo de carbonatação é atualmente empregado com maior sucesso. Neste tratamento, adiciona-se concomitantemente  $\text{CO}_2$  e caldo caleado, sob condições controladas de alcalinidade e temperatura. É comum o uso de flocculantes para auxiliar na sedimentação dos precipitados (CHEN; CHOU, 1993).

#### 2.4.5.2 Principais reações

As reações envolvidas no processo de carbonatação e que descrevem o princípio deste método são apresentadas a seguir de acordo com Honig (1953).

Inicialmente, ao se adicionar cal, em forma de leite cal, os íons  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{OH}^-$  estão dissociados, conforme reação (6), e são introduzidos no caldo.



O gás carbônico ao ser borbulhado no meio alcalinizado é absorvido havendo a formação do íon bicarbonato visualizado na reação (7).



Em meio alcalino o íon bicarbonato se decompõe em íon carbonato, neutralizando o meio de acordo com a reação (8).



Na seqüência da reação o precipitado carbonato de cálcio é formado, de acordo com a reação (9).



#### 2.4.5.3 Parâmetros que influenciam na carbonatação

A maioria dos estudos, relacionados à carbonatação, emprega este processo ao refino do açúcar bruto. Neste tópico, são apresentadas algumas considerações destes estudos, em escala de laboratório, que podem ser associadas à carbonatação do caldo de cana-de-açúcar, pois, ambos os processos envolvem a precipitação do carbonato cálcio.

Honig<sup>6</sup> (1951 citado por Vieira, 1982) relacionou o pH com o teor mínimo de cálcio residual em caldas de açúcar bruto, para quantidades de 0,5 e 1,5% de óxido de cálcio sobre sólidos, adicionados na carbonatação. Este autor teve como resposta para o menor teor de cálcio residual na calda, a faixa de pH entre 8,2 e 8,9, para ambos os casos.

Bennett (1967) verificou a resistência específica do bolo de filtração e a quantidade de carbonato de cálcio suspenso na calda sob efeito do pH. Constatou que em pH 10,1 há defloculação elevando os valores de resistência específica do bolo de filtração, e grande quantidade de carbonato de cálcio suspenso. Entretanto em pH 8,2 a resistência do bolo de filtração foi adequada para o açúcar estudado.

Murray e Runggas (1975) no estudo de otimização do processo de refino do açúcar bruto por carbonatação, concluíram que para se obter o máximo de filtrabilidade do açúcar estudado, o valor de pH é 8,2, e a temperatura é 86°C. Para valores de pH maiores que 8,7 o teor de cinzas passa a ser elevado.

Vieira (1982) avaliando a influência, do teor de óxido de cálcio sobre sólidos, verificou que se pode empregar leite de cal na proporção de 1% de óxido de cálcio sobre sólidos sem excesso durante o processo de carbonatação. O pH adequado está situado entre 8,0 e 8,5 e o tempo de reação é de 80 minutos. Enquanto que a temperatura indicada é de 80°C, de acordo com os melhores índices de filtrabilidade.

Nos estudos de Aoki e Tavares (1985) e Aoki e Tavares (1986) observando-se a eficiência da carbonatação em diferentes respostas, respectivamente, filtrabilidade e medida de cor da calda carbonatada, obteve-se os mesmos valores para as variáveis pH (8,0 e 8,5), temperatura (80°C) e teor de CaO sobre sólidos (0,9%), considerando os melhores resultados de filtrabilidade e cor.

---

<sup>6</sup> HONIG, P. The chemistry of carbonatation. Process applied to raw sugar liquors. **Sugar**, New York, n. 46, 37-39, 1951.

Aoki (1987) comparou, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, os processos de carbonatação: dupla carbonatação e carbonatação em estado estacionário utilizando teores de 2 e 6% de CaO sobre sólidos, com a técnica da sulfitação. De maneira geral, a carbonatação apresentou comportamento comparável à sulfitação, mesmo ao se empregar menor quantidade de óxido de cálcio. A carbonatação foi mais eficiente na remoção de turbidez e fosfatos solúveis e, semelhante quanto à remoção de amido, cor e açúcares redutores.

Em testes de laboratório Moodley<sup>7</sup> *et al.* (2002, *apud* Moodley *et al.*, 2003) verificou a eficiência da carbonatação na remoção de impurezas do açúcar bruto. Neste estudo, o processo da carbonatação removeu 40 a 50% de cor, 95% da turbidez, 93% de amido, 100% de fosfato, 29% das gomas e 67% de magnésio. Os autores mostram que a remoção de cor depende da cor da calda, da quantidade de cal adicionada e do pH final.

Na continuidade deste estudo, Moodley (2003) testou algumas condições para melhorar o processo. Constatou que a adição de cal na forma de sacarato de cálcio melhora a remoção de cor e a filtrabilidade em 20%. A adição de flocculantes catiônicos melhora a cor do açúcar de 20 a 30% e a adição de peróxido de hidrogênio melhora a cor do mel em até 15%. Os autores indicam, como forma mais econômica para melhorar a clarificação durante a carbonatação, o uso de flocculantes catiônicos e peróxido de hidrogênio.

Diante das considerações apresentadas neste tópico de revisão de literatura, verifica-se a importância do estudo da carbonatação no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar frente aos parâmetros do caldo clarificado diretamente relacionados com a qualidade do açúcar. A carbonatação pode minimizar as perdas de sacarose por inversão, evitar danos ambientais, minimizar a corrosão de equipamentos na indústria que ocorrem no processo tradicional de clarificação do caldo de cana. Além disso, o açúcar a ser produzido apresentará ausência de sulfitos, atendendo as exigências do mercado internacional e das normas de segurança alimentar.

---

<sup>7</sup> MOODLEY, M.; SCHORN, PM.; WALTHER, DC.; MASINGA, P. Investigations into carbonation. Sug. Ind. Technol. In press, 2002.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Caldo de cana-de-açúcar

Três lotes de 10 L de caldo de cana-de-açúcar foram utilizados para a coleta de dados nos testes de clarificação. O caldo foi obtido da cana-de-açúcar cultivada em locais distintos, no período compreendido entre abril e maio de 2009. A cana-de-açúcar dos lotes 1 e 2 foi cultivada no município de Morretes, região metropolitana de Curitiba. Enquanto o caldo do lote 3, teve como matéria-prima a cana-de-açúcar cultivada no Estado de Santa Catarina.

O caldo de cana, dos diferentes lotes, foi extraído em pequenos moedores de cana-de-açúcar (garapeiros). Apenas a palha da cana-de-açúcar foi retirada, a casca e impurezas (terra, pigmentos), nela agregadas, foram mantidas para que as características do caldo obtido se aproximassem do caldo misto das usinas, com elevado teor de impurezas. O caldo de cana extraído foi homogeneizado, distribuído em recipientes plásticos com capacidade de 500 mL, e armazenado sob refrigeração a uma temperatura de -10°C.

##### 3.1.2 Cal

Neste trabalho, utilizou-se óxido de cálcio (CaO), reagente PA, da marca Nuclear. Conforme as especificações do fabricante, a composição mínima é de 95%, magnésio e sais alcalinos estão presentes na proporção de 3,6% enquanto que os insolúveis em HCl representam no máximo 1%.

### 3.1.3 Gás carbônico

Utilizou-se dióxido de carbono acondicionado na sua forma liquefeita, em cilindro de aço, tipo T, com capacidade para 33 kg e pressão de vapor 58,3 kgf/cm<sup>2</sup>.

O CO<sub>2</sub> foi obtido da White Martins e seu grau de classificação é 4.5, com pureza mínima de 99,995% na fase líquida.

### 3.1.4 Sistema para a carbonatação

O esquema do sistema experimental, empregado nos ensaios de carbonatação foi baseado nos trabalhos de Vieira (1982) e Aoki (1987) e está apresentado na FIGURA 3.

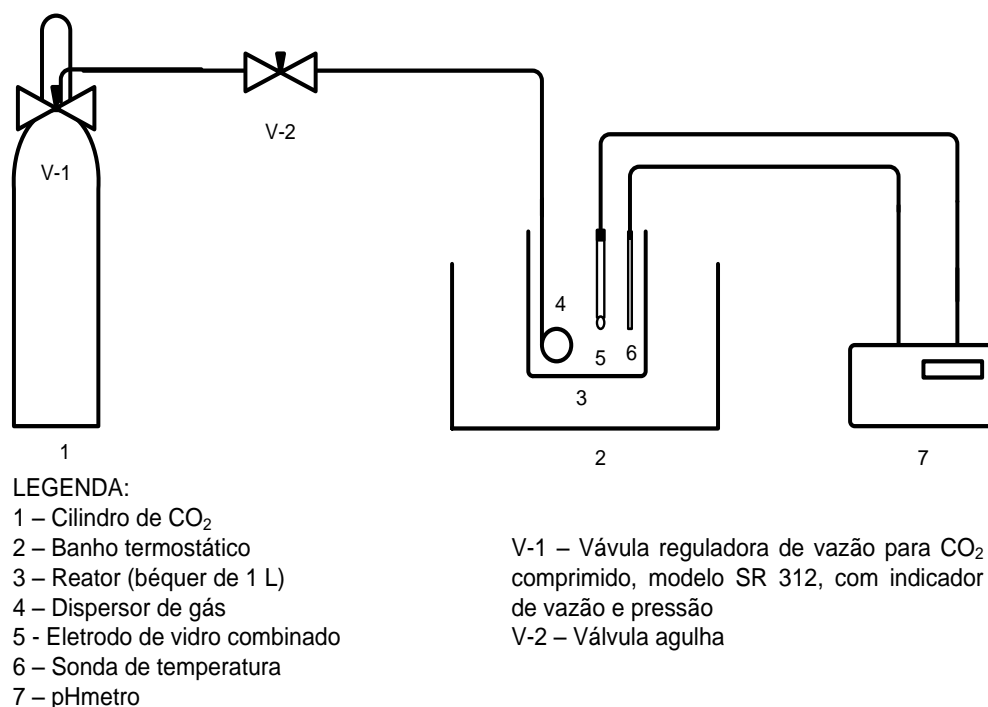


FIGURA 3 - ESQUEMA DO SISTEMA DE CARBONATAÇÃO

Neste sistema de carbonatação, constituído, basicamente, por um cilindro de  $\text{CO}_2$ , um banho termostático com circulação de água, um reator e um pHmetro, está acoplada, junto à saída de gás do cilindro, uma válvula (V-1) reguladora de vazão. Com esta válvula, ajusta-se a vazão de trabalho para o gás. A válvula agulha (V-2), fixada próxima ao final da linha de gás, permite a passagem ou bloqueio do gás ao reator. Para se trabalhar na vazão, previamente, ajustada na válvula V-1, a válvula V-2 é mantida totalmente aberta. O  $\text{CO}_2$  é admitido no caldo por um dispersor de gás em líquido, tipo L, contendo uma placa de vidro sinterizado com porosidade média ( $35\text{ }\mu\text{m}$ ), por onde o gás passa e atinge o caldo em forma de pequenas bolhas, favorecendo a absorção e conseqüentemente a reação com o leite de cal.

O reator consiste em um béquer de vidro com capacidade de 1 L, imerso em um banho termostatizado, modelo TE-184 da Tecnal, com precisão de controle de temperatura  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . No reator, encontra-se o dispersor de gás, a sonda de temperatura tipo PT 100, com precisão  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , e o eletrodo de vidro combinado, com sistema de referência Ag/AgCl. Os valores de pH e temperatura são verificados no pHmetro digital da Micronal, modelo B-474.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Preparo da cal

Utilizou-se cal hidratada (leite de cal), ou seja, hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a uma concentração de 5 graus Baumé ( $^\circ\text{Bé}$ ). Inicialmente, prepara-se uma suspensão de leite de cal contendo 5 g de CaO e 60 mL de água destilada. Com auxílio de um agitador magnético, mantém-se esta suspensão em constante agitação durante 20 minutos. Em seguida, para permitir a hidratação máxima, a suspensão é levada a um volume final de 250 mL correspondente a uma densidade de 1,036.

### 3.2.2 Polieletrólito

Foi utilizado polímero aniônico 1011 para auxiliar na sedimentação dos precipitados. Este coadjuvante foi adicionado ao caldo de cana-de-açúcar, em solução de concentração 0,1%. Para preparar esta solução foram dissolvidas 0,5 g do polímero em 300 mL de água destilada, com agitação mecânica lenta, e na seqüência, completou-se o volume para 500 mL.

### 3.2.3 Processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar

#### 3.2.3.1 Testes preliminares

Para definir as condições operacionais da reação de carbonatação do caldo de cana, bem como, os níveis de trabalho a serem explorados nas variáveis pH, tempo e temperatura, foram realizados vários testes preliminares.

Os testes compreenderam: a homogeneização do meio com ou sem o auxílio de agitador mecânico a 200 rotações por minuto (RPM); a adição de polímero aniônico; a escolha da melhor vazão de CO<sub>2</sub> entre 2, 4 e 6 litros por minuto (LPM); a verificação do comportamento da reação frente aos diferentes valores de pH compreendidos na faixa de 5 a 10.

Os primeiros testes da carbonatação, realizados para definir o uso ou não do agitador, foram efetuados mantendo-se o pH em 8,5, temperatura de 80°C e tempo intermediário de 40 minutos de reação, conforme indicações da literatura, apresentadas no item 2.4.5.3. Os testes para definir a vazão mais adequada também foram realizados nestas condições.

### 3.2.3.2 Ensaio de carbonatação

Inicialmente, realizou-se o degelo da matéria-prima. Para isso, o caldo retirado do congelador, era mantido sob refrigeração ( $8 \pm 2^\circ\text{C}$ ), por 12 horas, para se ter um degelo lento e uniforme, sem prejudicar a estabilidade do caldo.

A seqüência do processo de clarificação por carbonatação, aplicado aos três lotes de caldo de cana-de-açúcar, está apresentada, resumidamente, no fluxograma da FIGURA 4.

Em bquer com capacidade de 1L, pesou-se aproximadamente 500 g de caldo de cana-de-açúcar. O caldo foi aquecido, em uma chapa de aquecimento, até a temperatura de trabalho do experimento:  $40^\circ\text{C}$  (experimentos 1, 2, 3 e 4),  $60^\circ\text{C}$  (experimentos 9, 10 e 11)  $80^\circ\text{C}$  (experimentos 5, 6, 7 e 8). E então, colocou-se no banho termostático com temperatura previamente ajustada. Os valores das temperaturas, e seu respectivo experimento, estão apresentados na matriz do delineamento experimental na TABELA 4.

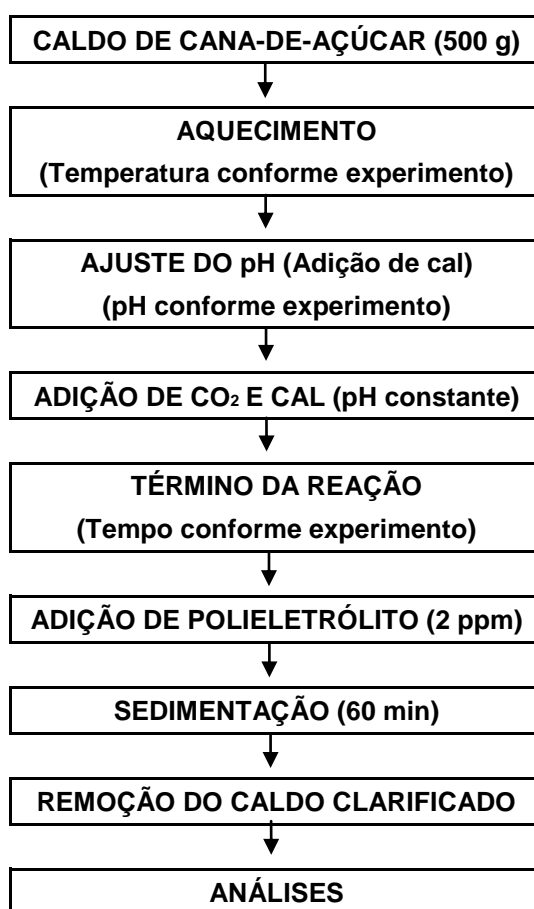


FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DA CARBONATAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Na seqüência, introduziu-se no caldo aquecido, o eletrodo de vidro e o sensor de temperatura, ligados ao pHmetro previamente calibrado. Com auxílio de um conta-gotas, adicionou-se, lentamente, o leite de cal no caldo até atingir o valor de pH pré-estabelecido: 6,5 (experimentos 1, 3, 5 e 7), 8,0 (experimentos 9, 10 e 11) e 9,5 (experimentos 2, 4, 6 e 8) conforme cada experimento, apresentados na TABELA 4 no item do delineamento experimental 3.2.4, observando-se, nesta etapa, a formação dos primeiros precipitados. Em seguida, a válvula agulha (V-2) foi completamente aberta, para que a vazão de saída do gás fosse a mesma anteriormente ajustada pela válvula reguladora de vazão (V-1) e estabelecida para o trabalho (2 LPM). Então, introduziu-se o dispersor de gás no caldo, acionou-se o cronômetro para contagem do tempo da reação e passou-se a fazer adição concomitante de cal e CO<sub>2</sub>, de maneira a manter o pH constante durante todo o tempo da reação. Um dos cuidados que se teve com o leite de cal é de evitar que ocorra separação de fases, para isso, a solução é mantida sob constante agitação.

Decorrido o tempo da reação: 20 (experimentos 1, 2, 5 e 6), 40 (experimentos 9, 10 e 11) e 60 minutos (experimentos 3, 4, 7 e 8), com auxílio de uma pipeta adicionou-se 1 mL de polieletrólito em solução (0,1%), correspondendo a 2 ppm em relação ao volume de caldo. Homogeneizou-se o caldo tratado com um bastão de vidro, retirou-se o béquer do banho termostático permanecendo em temperatura ambiente, por 60 minutos, para garantir a sedimentação de todos os precipitados formados.

Após o tempo de sedimentação, com o auxílio de uma pipeta, retirou-se o caldo clarificado e foram realizadas as análises físico-químicas: determinação de amido, açúcares redutores, cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, dureza total, fosfato inorgânico, sacarose, sólidos solúveis totais e turbidez.

### 3.2.4 Delineamento experimental

Para o delineamento experimental deste trabalho, foi utilizado o planejamento Fatorial com Pontos Centrais. O planejamento fatorial permite a combinação de todas as variáveis independentes (fatores) em todos os níveis,

obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. Desta maneira, é possível medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Neste estudo, foram avaliados três fatores (pH, tempo e temperatura) em dois níveis de variação indicados por (-1) para o nível inferior e (+1) para o nível superior. Também, está incluso no delineamento um nível zero (0), ponto central intermediário, para a verificação da curvatura (não linearidade) no intervalo e repetição (intervalo de confiança).

Na TABELA 3 apresentam-se as variáveis independentes e os respectivos níveis explorados neste estudo. Estes níveis foram definidos nos testes preliminares, apresentados no item 3.2.3.1.

TABELA 3 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E REGIÃO EXPERIMENTAL

VARIÁVEL	NÍVEL (-1)	NÍVEL (0)	NÍVEL (+1)
pH	6,5	8,0	9,5
Tempo (min)	20	40	60
Temperatura (°C)	60	70	80

A matriz do Planejamento Experimental Fatorial com Pontos Centrais foi obtida a partir do programa computacional *STATISTICA 7.0* (Stat-Soft, Tulsa, OK, USA) no módulo *Industrial Statistics & Six Sigma e Experimental Design – DOE*, ( $2^{**}(k-p)$ ) e está apresentada na TABELA 4. O planejamento fatorial é completo ( $p=0$ ) constituído de  $2^k$  experimentos, sendo,  $k=3$  (variáveis) e o ponto central em triplicata, totalizando 11 experimentos para cada um dos três lotes de caldo de cana-de-açúcar.

TABELA 4 - MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL COMPLETO ( $2^3$ )

EXPERIMENTOS	pH	TEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)
1	6,5	20	40
2	9,5	20	40
3	6,5	60	40
4	9,5	60	40
5	6,5	20	80
6	9,5	20	80
7	6,5	60	80
8	9,5	60	80
9*	8,0	40	60
10*	8,0	40	60
11*	8,0	40	60

NOTA: \* Ponto central em triplicata

Os experimentos foram conduzidos em ordem aleatória para impedir que fatores indesejáveis, desconhecidos, mascarassem os efeitos estudados. Ao se realizar os ensaios em ordem aleatória, a probabilidade de um desses fatores influenciar uma resposta é a mesma para todas as respostas e assim, sua atuação é minimizada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

### 3.2.5 Métodos analíticos

As metodologias empregadas para as análises de acidez, amido, cinzas condutimétricas, cor ICUMSA, dureza total, fosfato inorgânico, sólidos solúveis totais, pH e turbidez, no caldo de cana-de-açúcar, descritas em COPERSUCAR (2001), foram baseadas nos métodos recomendados pela ICUMSA - *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*.

O caldo de cana-de-açúcar *in natura* foi analisado seguindo as mesmas metodologias do caldo clarificado. No entanto, o caldo *in natura* foi previamente filtrado, a vácuo, em algodão hidrófilo, para evitar a interferência dos sólidos suspensos do caldo nas análises.

Para uma maior confiabilidade dos dados experimentais todas as análises foram realizadas em triplicata, tanto para os caldos de cana-de-açúcar *in natura* quanto para os caldos clarificados.

#### 3.2.5.1 Determinação de acidez no caldo

Esta análise foi realizada no caldo de cana-de-açúcar *in natura*, para verificar as condições de sanidade da matéria-prima. Valores elevados de acidez são indício de deterioração da cana-de-açúcar, que dificulta e até inviabiliza o seu processamento.



O método titulométrico foi empregado utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e fenolftaleína alcoólica (1%) como indicador. O cálculo de acidez foi realizado de acordo com a Equação 1, e o resultado expresso em acidez acética (mg/100 g).

$$\text{Acidez (mg/100g)} = V \times f \times m \times 0,6 \quad (1)$$

Sendo:

V - volume gasto de NaOH (mL)

f - fator de correção da solução de NaOH

m – massa de caldo (g)

### 3.2.5.2 Determinação de açúcares redutores

As condições de processamento em que o caldo de cana é submetido podem levar ao aumento no teor de açúcares redutores (AR) (inversão da sacarose) ou redução (degradação alcalina). A quantificação destes componentes é de grande importância para o controle do processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Uma vez que, está diretamente relacionada com o produto alvo, a sacarose, que no caso da inversão significa perda, pois os açúcares redutores formados, não se cristalizam nas mesmas condições em que se cristaliza a sacarose. Além de poderem formar compostos coloridos nas etapas posteriores a clarificação.

Para a determinação de açúcares redutores foi utilizado o método descrito por Miller (1959). Este método é baseado na redução, em meio alcalino, do ácido 3,5–dinitrossalicílico em ácido 3-amino-5-nitrossalicílico, por ação dos açúcares redutores, originando um complexo acastanhado que por sua vez é dosado espectrofotometricamente a 540 nm. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro modelo *600 plus* – FEMTO em cubeta de vidro.

A concentração de AR foi calculada com base na curva de calibração elaborada a partir de uma solução padrão de glicose na concentração de 1 mg/mL.

### 3.2.5.3 Determinação de sacarose

A determinação da sacarose deve ser uma das principais análises realizadas para o controle do processo. Pois, a clarificação é perfeita quando se tem a remoção completa dos não açúcares, e o teor de sacarose é mantido. Normalmente, o aumento no teor de sacarose, expresso sobre o teor de sólidos solúveis totais, significa, que a sacarose foi concentrada no caldo, por eliminação dos não açúcares. Enquanto que um valor menor pode significar sérias perdas de sacarose por inversão.

O teor de sacarose é determinado a partir da diferença entre os valores de açúcares redutores (AR), naturalmente presentes no caldo, e os teores de açúcares redutores totais (ART), quantificados após hidrólise ácida, pelo método de quantificação dos açúcares redutores, citado no item anterior. Portanto, o teor de ART inclui os açúcares redutores naturalmente presentes no caldo, somados aos obtidos por hidrólise da sacarose. A diferença entre AR e ART é multiplicada por 0,95, fator estequiométrico entre sacarose e os açúcares redutores, fornecendo o teor de sacarose na amostra.

### 3.2.5.4 Determinação de amido

O amido está presente naturalmente no caldo de cana e deve ser removido durante a clarificação, pois, sua presença no xarope retarda a cristalização nos cozedores e o processo de filtração (AOKI,1987).

O teor de amido foi determinado por método colorimétrico no qual, uma alíquota de caldo, é digerida com ácido acético e cloreto de cálcio, sob aquecimento, para solubilizar o amido presente. Adiciona-se solução de iodeto de potássio para formar um complexo azul de amido-iodo. A absorbância deste complexo foi medida em espectrofotômetro a 700 nm.

O teor de amido foi determinado com base na curva de calibração elaborada a partir de uma solução padrão de amido (1 mg/mL).

### 3.2.5.5 Determinação de cinzas condutimétricas

As cinzas condutométricas são determinadas medindo-se a concentração de sais solúveis ionizados presentes em uma solução. Entre estes sais destacam-se os de potássio, de sódio, de ferro e algumas formas de silicatos.

Para a utilização do condutivímetro na determinação de cinzas condutimétricas, a ICUMSA fixou um fator de  $10 \times 10^{-4}$ , válido para caldos diluídos em água destilada (20 vezes). Desta maneira, as leituras de condutividade são convertidas em percentuais de cinzas na amostra.

A medida de condutividade foi realizada em condutivímetro de mão, modelo LF1 – SCHOTT, previamente calibrado com soluções de cloreto de potássio a 0,001 e 0,01 mol/L. O cálculo da porcentagem de cinzas foi efetuado de acordo com a Equação 2.

$$\text{Cinzas (\%)} = k(C - 0,9 \times Ca) \quad (2)$$

Sendo:

K -  $10 \times 10^{-4}$

C - condutividade da solução em  $\mu\text{S/cm}$  a  $20^\circ\text{C}$

Ca - condutividade da água em  $\mu\text{S/cm}$  a  $20^\circ\text{C}$

### 3.2.5.6 Determinação de cor ICUMSA

A cor ou os compostos coloridos, existentes no caldo de cana-de-açúcar, são de natureza química diferenciada, provenientes de pigmentos da própria planta e formados durante o processamento. Estes compostos podem ser derivados da reação de ferro com polifenóis, produtos de condensação de açúcares redutores com amino-compostos, caramelos, além de produtos decorrentes da degradação alcalina (BOURZUTSCHKY, 2005a).

A análise de cor é de grande importância econômica nas usinas açucareiras, visto que o melhor preço é conseguido para açúcares com menor valor de cor ICUMSA (IU).

A medida de cor ICUMSA é a expressão do índice de absorbância, de uma solução açucarada multiplicada por 1000. O caldo de cana é previamente diluído a 1°Brix e filtrado a vácuo em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm e diâmetro de 50 mm. O pH da solução foi corrigido para  $7,00 \pm 0,05$ , com solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,05 mol/L. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro, modelo *600 plus* – FEMTO, em cubeta de 1 cm e 420 nm. O cálculo da cor foi realizado de acordo com a Equação 3.

$$\text{Cor ICUMSA} = \left( \frac{A}{B \times C} \right) \times 1000 \quad (3)$$

Sendo:

- A - Absorbância da amostra
- B - °Brix da solução após ajuste pH
- C - Comprimento interno da cubeta (cm)

### 3.2.5.7 Determinação de dureza total

O teor de dureza total foi expresso em percentual de óxido de cálcio (CaO). A importância desta análise se deve ao fato de que os íons  $\text{Ca}^{+2}$ , presentes no caldo clarificado, contribuem para a formação de incrustações, na etapa de evaporação, que são más condutoras de calor e influenciam, negativamente, a eficiência dos evaporadores (AOKI, 1987).

O método utilizado para a determinação da dureza foi o titulométrico de complexação. No qual, em determinada massa de caldo, diluída e tamponada a pH 10, é titulada com uma solução padronizada de EDTA (ácido tetra-acético de etilenodiamina), em presença do indicador negro de ériocromo T.

O cálculo de dureza, expresso em mg/kg CaO é realizado de acordo com a Equação 4.

$$\text{CaO(mg/kg)} = V \times f \times m \times 56 \quad (4)$$

Sendo:

V - volume gasto de EDTA (mL)

f - fator de correção da solução de EDTA

m – massa de caldo (g)

#### 3.2.5.8 Determinação de fosfato inorgânico

A presença de fosfato inorgânico no caldo de cana é um parâmetro de grande importância para o sucesso de clarificação, por estar envolvido na formação de precipitados (fosfato de cálcio), que têm habilidade para adsorver partículas coloidais e outras impurezas coloridas (DOHERTY; RACKEMANN, 2008).

A remoção de fosfato é um critério para comparar a eficiência do processo de clarificação. Quanto maior a remoção de fosfatos, melhor terá sido a clarificação (SHEPARD, 1981). No entanto, segundo Honig (1953) a remoção não deve deixar no caldo uma concentração de fosfato menor que 10 ppm. De outra forma, pode ser um indicador do excessivo uso de cal, que contribui para o aumento dos não açúcares do caldo.

Neste trabalho, o teor de fosfato foi determinado colorimetricamente, e o resultado foi expresso em pentóxido de fosfato ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). A absorbância da cor do composto “azul de molibdênio”, de composição desconhecida, formado a partir do ácido fosfomolibdico e um agente redutor, foi lida em espectrofotômetro 600 *plus* – FEMTO, a 660 nm e cubeta de vidro de 1 cm.

O cálculo do teor de fosfato foi realizado a partir da curva de calibração elaborada com uma solução padrão de fosfato ácido de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0,1 mg/mL.

### 3.2.5.9 Determinação do pH

A determinação do pH no caldo de cana-de-açúcar *in natura* permite verificar o seu estado de conservação. Valores de pH inferiores a 4,2 são indício de deterioração.

A medida do pH foi realizada em pHmetro digital, modelo B-474 da Micronal, com eletrodo de vidro combinado e sonda de temperatura, que permite a correção automática do pH em relação a temperatura. O equipamento foi calibrado com tampões de pH 7,0 e 4,0.

### 3.2.5.10 Determinação de sólidos solúveis totais

A medida do teor de sólidos solúveis totais (SST) permite verificar a diluição ou concentração dos caldos após processamento. Expresso em °Brix tem-se o percentual, em peso, de sólidos totais (açúcares, polissacarídeos, proteínas, minerais) dissolvidos no caldo. Além disso, esta análise é essencial para expressar os resultados, pois, permite que comparações sejam feitas, sem a influência de diluição ou concentração que possam ocorrer.

As análises foram realizadas em refratômetro portátil e analógico modelo ATC1E – ATAGO. O equipamento foi calibrado com água destilada, sendo a leitura ajustada, quando necessário, ao valor zero na escala Brix.

Para a análise dos caldos, após calibrar o aparelho, duas gotas de amostra foram colocadas sobre o prisma limpo e seco. O prisma foi fechado e, após alguns segundos, quando a temperatura do caldo atingiu a temperatura do prisma, a leitura do °Brix refratométrico foi efetuada. Este valor, em caso de temperatura diferente de 20°C, foi corrigido para a temperatura padrão de 20°C, de acordo com valores tabelados considerando as diferentes temperaturas.

### 3.2.5.11 Determinação de turbidez

A turbidez de uma solução tem como definição geral a redução da sua transparência devido à presença de material em suspensão (CALDAS, 2005). A medida da turbidez fornece uma idéia da eficiência da separação do material insolúvel e coloidal presente no caldo de cana-de-açúcar.

A leitura da turbidez dos caldos de cana-de-açúcar foi realizada em turbidímetro de bancada microprocessado (DLM-2000B) com capacidade de leitura de 0 a 1000 NTU. O resultado foi expresso em unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

### 3.2.6 Análise estatística

Os dados, dos parâmetros avaliados, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste de F e suas médias comparadas no teste de Tukey a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).

A análise de superfície de resposta foi realizada para verificar as tendências das respostas das variáveis dependentes estudadas (teor de sólidos solúveis totais, açúcares redutores, sacarose, cinzas condutimétricas, dureza total, remoção de amido, cor ICUMSA, fosfato e turbidez) frente aos efeitos das variáveis independentes (pH, tempo e temperatura). Modelos lineares foram considerados nesta análise, os quais foram avaliados quanto ao ajuste dos dados, expresso pelo coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ) e quanto à falta de ajuste utilizando a ANOVA ao nível de 5% de confiança.

A estimativa dos efeitos foi determinada para verificar os fatores de maior efeito sobre as variáveis dependentes estudadas, enquanto o nível de associação entre estas variáveis, foi verificado pelos coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ).

O *software* utilizado nas análises estatísticas foi o STATISTICA 7.0 (Stat-Soft, Tulsa, OK, USA).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*

As principais características, dos três lotes de caldo de cana-de-açúcar *in natura* utilizados neste estudo, estão apresentadas na TABELA 5. Os resultados de açúcares redutores, sacarose, amido, fosfato, dureza e cinzas estão expressos em relação ao teor de sólidos solúveis totais correspondentes ao caldo analisado.

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA*

PARÂMETROS	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3
pH	5,52 ± 0,02	5,56 ± 0,02	5,69 ± 0,02
Acidez (mg/100 g)	122,91 ± 3,61	79,16 ± 3,61	66,66 ± 3,61
Sólidos solúveis totais (°Brix)	17,20 ± 0,02	19,20 ± 0,02	21,00 ± 0,02
Açúcares redutores (%/SST)	5,54 ± 0,21	2,53 ± 0,06	3,18 ± 0,03
Sacarose (%/SST)	83,04 ± 0,74	83,87 ± 0,64	79,20 ± 0,19
Amido (%mg/SST)	162,92 ± 0,41	279,57 ± 0,03	355,66 ± 0,83
Fosfato inorgânico (%mg/SST)	430,94 ± 3,47	257,43 ± 1,54	110,31 ± 0,001
Cinzas condutimétricas (%/SST)	2,14 ± 0,01	0,75 ± 0,00	0,75 ± 0,00
Cor ICUMSA (UI)	31367 ± 0,01	47233 ± 0,02	48333 ± 0,01
Dureza total (%mg CaO/SST)	197,15 ± 0,04	235,72 ± 0,24	242,60 ± 0,38
Turbidez (NTU)	86,00 ± 0,50	92,40 ± 0,53	330,00 ± 2,00

Os resultados das análises físico-químicas indicam variações entre os lotes de cana-de-açúcar. Esta observação era esperada, visto que, as características do caldo de cana-de-açúcar são influenciadas por diversos fatores, como variedade da cana, clima, solo, período da safra, forma de extração, entre outros, apresentados no item 2.1.3 da revisão de literatura.

Os valores de pH e acidez demonstram que os três lotes de caldo estão em condições apropriadas à clarificação e foram obtidos de canas saudáveis, colhidas em tempo hábil de processamento e não apresentam indícios de deterioração.

A FIGURA 5 apresenta os caldos de cana-de-açúcar *in natura*, dos três lotes, e clarificados de acordo com as diferentes condições de pH, tempo e temperatura de carbonatação estudados neste trabalho. Nesta figura, percebe-se visualmente a diferença entre os caldos clarificados, indício de que as variáveis exploradas influenciam o processo de clarificação por carbonatação.





FIGURA 5 – CALDOS DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E CLARIFICADOS

## 4.2 TESTES PRELIMINARES

Os resultados dos testes preliminares definiram as condições de trabalho na clarificação do caldo de cana por carbonatação. Inicialmente, a reação foi realizada com auxílio de um agitador mecânico, observava-se a formação de precipitados, porém, a sedimentação destes não ocorria ou era muito lenta.

Para melhorar a eficiência da sedimentação, ao final da reação, passou-se a adicionar 2 ppm de um polieletrólito aniônico. Verificou-se a atuação do polímero, pela sedimentação da maioria dos flocos que ocorria em um tempo máximo de 20 minutos. Porém, pequenos precipitados permaneciam dispersos no caldo contribuindo para maiores taxas de turbidez e influenciando nos resultados das análises, baseadas na leitura de absorbância. Desta forma optou-se por filtrar o caldo clarificado em algodão hidrófilo, para não haver interferência dos pequenos precipitados nas análises. Apesar de o problema analítico poder ser resolvido com a filtração do caldo, o processo de clarificação não estava adequado.

Uma das hipóteses consideradas para a não sedimentação dos pequenos cristais foi o fato de que a agitação, aplicada à homogeneização do meio, aumentou a viscosidade do caldo e por consequência, a sedimentação dos pequenos precipitados foi dificultada. Para tanto, retirou-se a agitação do processo e verificou-se a ausência dos pequenos precipitados dispersos, e sedimentação praticamente instantânea.

Testes para definir a vazão de CO<sub>2</sub>, também foram realizados. Nas condições operacionais deste estudo, foi estabelecida a vazão mínima que a válvula, reguladora de vazão (V-1), pode fornecer, isto é, 2 litros por minuto (LPM). Esta vazão permitiu manter, sem dificuldades, o pH constante durante todo o período de reação.

As faixas de pH explorados neste trabalho foram definidas baseando-se no comportamento da reação na faixa de pH 5,0 a 10,0. Observou-se a formação de precipitados e a remoção de impurezas a partir do pH 6,0, quando a estabilidade coloidal do caldo de cana-de-açúcar foi rompida. Em pH 10,0 o consumo de cal foi excessivo inviabilizando o processo. Desta maneira, os níveis de pH inferior e superior, escolhidos para o trabalho, foram 6,5 e 9,5, respectivamente.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS

Na TABELA 6 estão apresentados os valores médios de sólidos solúveis totais, dos caldos clarificados, e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura* correspondente ao lote do experimento.

TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DE SST E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	SST (°Brix)	Variação (%)	SST (°Brix)	Variação (%)	SST (°Brix)	Variação (%)
1 (6,5-20-40)	17,00 <sup>b</sup>	1,18	18,80 <sup>c</sup>	2,13	20,40 <sup>c</sup>	2,94
2 (9,5-20-40)	14,40 <sup>d</sup>	19,44	16,60 <sup>e</sup>	15,66	18,60 <sup>e</sup>	12,90
3 (6,5-60-40)	16,60 <sup>c</sup>	3,61	19,00 <sup>c</sup>	1,05	20,60 <sup>c</sup>	1,94
4 (9,5-60-40)	10,60 <sup>h</sup>	62,26	14,00 <sup>g</sup>	37,14	16,00 <sup>h</sup>	31,25
5 (6,5-20-80)	18,50 <sup>a</sup>	-7,03	21,20 <sup>b</sup>	-9,43	23,60 <sup>b</sup>	-11,02
6 (9,5-20-80)	13,60 <sup>e</sup>	26,47	18,00 <sup>d</sup>	6,67	19,80 <sup>d</sup>	6,06
7 (6,5-60-80)	18,60 <sup>a</sup>	-7,53	23,20 <sup>a</sup>	-17,24	24,30 <sup>a</sup>	-13,58
8 (9,5-60-80)	10,80 <sup>h</sup>	59,26	12,40 <sup>h</sup>	54,84	17,60 <sup>f</sup>	19,32
9 (8,0-40-60)	12,60 <sup>g</sup>	36,51	16,20 <sup>f</sup>	18,52	17,00 <sup>g</sup>	23,53
10 (8,0-40-60)	13,00 <sup>f</sup>	32,31	16,00 <sup>f</sup>	20,00	17,00 <sup>g</sup>	23,53
11 (8,0-40-60)	13,00 <sup>f</sup>	32,31	16,40 <sup>ef</sup>	17,07	17,20 <sup>g</sup>	22,09

NOTA: Médias seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

A análise de variância (ANOVA), do teor de SST, indicou diferença estatística significativa, entre os tratamentos, nos três lotes de experimentos. O teste de Tukey, no intervalo de confiança de 95%, identificou estes tratamentos, conforme TABELA 6.

Quanto ao percentual de variação do teor de SST, entre os caldos tratados e o caldo *in natura*, os valores negativos, observados apenas nos tratamentos 5 e 7, indicam que ocorreu a concentração no caldo clarificado e, os valores positivos indicam a diluição do mesmo. A maior ou menor diluição, ocorrida no caldo tratado, se deve ao fato de que o consumo de cal em cada um dos tratamentos é diferenciado. Maiores volumes de cal, empregados na clarificação do caldo, levaram as maiores diluições, visto que, o estudo foi realizado utilizando-se cal hidratada.

O consumo de cal está, possivelmente, relacionado com as variáveis independentes da reação (pH, tempo e temperatura) e suas interações. E para verificar os efeitos destas variáveis sobre o teor de SST, a superfície de resposta foi utilizada.

#### 4.3.1 Superfície de resposta para SST

Na TABELA 7 está apresentada a análise de variância para os modelos lineares de superfície de resposta utilizados para verificar a tendência do teor de SST, na clarificação de caldo de cana-de-açúcar, considerando os efeitos das variáveis independentes (pH, tempo e temperatura) e suas interações.

TABELA 7 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS

	FATOR	SQ	GL	QM	F	P
LOTE 1	pH	56,1800	1	56,1800	1053,375	0,0009*
	Tempo	5,7800	1	5,7800	108,375	0,0091*
	Temperatura	0,9800	1	0,9800	18,375	0,0503
	pH x tempo	5,1200	1	5,1200	96,000	0,0102*
	pH x temperatura	2,0000	1	2,0000	37,500	0,0256*
	Tempo x temperatura	0,3200	1	0,3200	6,000	0,1339
	pH x tempo x temperatura	0,0200	1	0,0200	0,375	0,6026
	Falta de ajuste	9,9297	1	9,9297	186,182	0,0053*
	Erro puro	0,1066	2	0,0533		
	Total SQ	80,4363	10			
LOTE 2	pH	56,1800	1	56,1800	1404,500	0,0007*
	Tempo	4,5000	1	4,5000	112,500	0,0087*
	Temperatura	5,1200	1	5,1200	128,000	0,0077*
	pH x tempo	13,5200	1	13,5200	338,000	0,0029*
	pH x temperatura	5,7800	1	5,7800	144,500	0,0068*
	Tempo x temperatura	0,1800	1	0,1800	4,500	0,1679
	pH x tempo x temperatura	2,8800	1	2,8800	72,000	0,0136*
	Falta de ajuste	6,3054	1	6,3054	157,636	0,0062*
	Erro puro	0,0800	2	0,0400		
	Total SQ	94,5454	10			
LOTE 3	pH	35,28000	1	35,2800	2646,000	0,0003*
	Tempo	2,00000	1	2,0000	150,000	0,0066*
	Temperatura	11,52000	1	11,5200	864,000	0,0011*
	pH x tempo	3,92000	1	3,9200	294,000	0,0033*
	pH x temperatura	2,00000	1	2,0000	150,000	0,0066*
	Tempo x temperatura	0,08000	1	0,0800	6,000	0,1339
	pH x tempo x temperatura	0,00000	1	0,0000	0,000	1,0000
	Falta de ajuste	20,07515	1	20,0751	1505,636	0,0006*
	Erro puro	0,02667	2	0,0133		
	Total SQ	74,90182	10			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade.

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Observando-se os resultados da análise de variância dos modelos lineares, verifica-se que estes apresentam falta de ajuste significativo ( $p < 0,05$ ) indicando que os modelos lineares não descrevem satisfatoriamente a superfície de resposta deste experimento. Além disso, os coeficientes de determinação ajustados ( $R^2_{aj}$ ) foram baixos para os lotes 1 e 3, respectivamente, 0,58 e 0,11 e bom para o lote 2 (0,77). De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) o valor do  $R^2_{aj}$  menor que 70% é considerado baixo, entre 70 e 90, bom, e coeficiente com valor acima de 90% é considerado excelente. Baixos valores de ( $R^2_{aj}$ ) são indício de que os modelos são capazes de explicar apenas uma pequena parte da variabilidade dos dados em torno da média, e o restante fica por conta dos resíduos. Desta maneira, os modelos lineares para o teor de SST não foram adequados para fins preditivos. Porém, podem ser utilizados para verificar a tendência desta resposta na clarificação do caldo de cana-de-açúcar frente aos efeitos do pH, tempo e temperatura.

A análise de variância demonstrou que, nos três lotes de experimentos, as variáveis pH e tempo e as interações de segunda ordem, (pH x tempo e pH x temperatura), tiveram efeito significativo ( $p < 5\%$ ) sobre o teor de SST. Enquanto que a variável temperatura apresentou efeito significativo nos lotes 2 e 3 e marginalmente significativo ( $0,05 < p \leq 0,1$ ) no lote 1. A interação de terceira ordem (pH x tempo x temperatura) foi estatisticamente significativa apenas no lote 2 de experimentos.

As estimativas destes efeitos estão apresentadas, de forma clara e rápida, junto aos retângulos nos diagramas de Pareto da FIGURA 6. Os efeitos cujos retângulos estão à direita da linha divisória ( $p = 0,05$ ) são significativos ( $p > 0,05$ ) e, no caso de se desenvolver modelos preditivos, estes efeitos devem ser inclusos. Os fatores significativos, obtidos a partir do gráfico de Pareto, coincidem com os apresentados, anteriormente, na análise de variância.

O fator que possui maior efeito significativo, sobre o teor de SST, é o pH, e tem influência no sentido de reduzi-lo, ou seja, diluir o caldo. Este efeito é também observado nas interações de segunda ordem, nas quais o pH é um dos fatores. A temperatura tem efeito positivo, pois, eleva a concentração do caldo e, conseqüentemente, maior valor de SST é obtido.

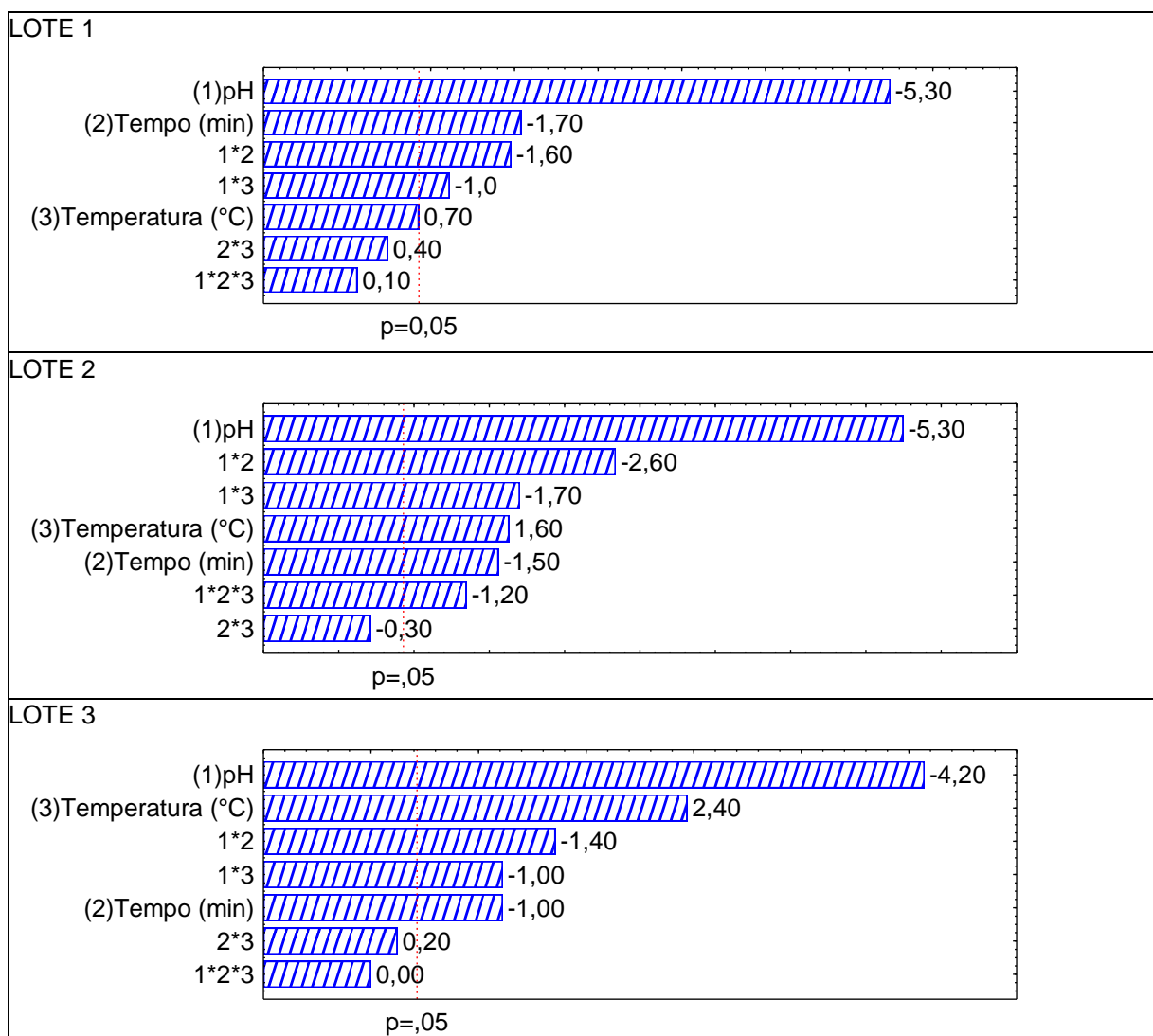
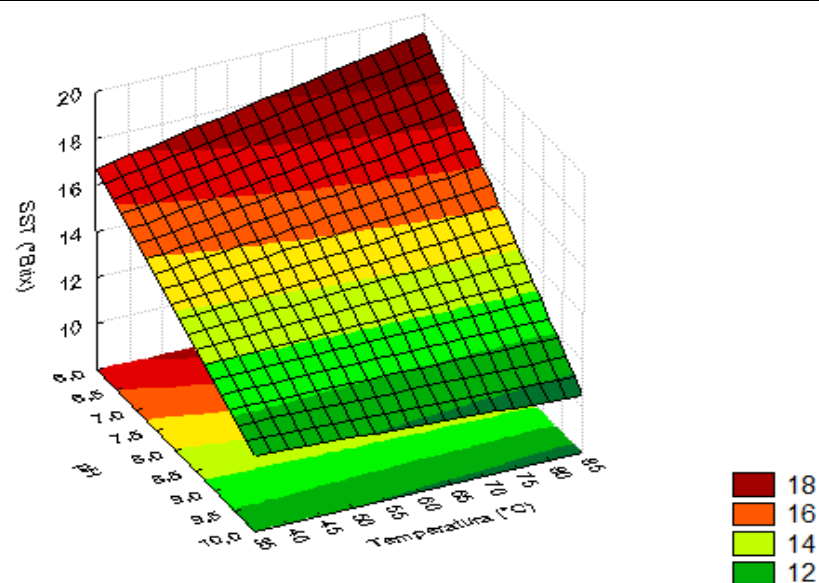


FIGURA 6 – ESTIMATIVA DOS EFEITOS SOBRE O TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVEIS TOTAIS

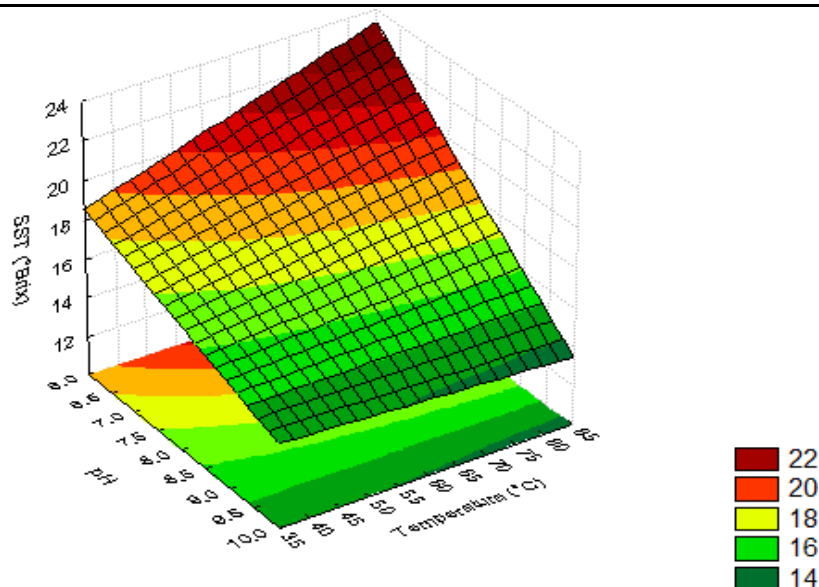
Considerando que o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento das respostas em relação às variáveis independentes investigadas, sem interesse de obter modelos preditivos, não serão apresentados os coeficientes de regressão de cada fator, nem mesmo, as equações matemáticas que representam estes modelos.

Os resultados obtidos para o teor de SST podem ser visualizados em um gráfico de superfície de resposta, verificando os efeitos das variáveis duas a duas. Este tipo de gráfico fornece uma análise da tendência de resposta da variável dependente, neste caso, o teor de sólidos solúveis totais. A FIGURA 7 apresenta os gráficos de superfície de resposta para o teor de SST, em relação à interação entre o pH e a temperatura, nos três lotes de experimentos. Em todos os gráficos de superfície de resposta deste trabalho, a variável fixa corresponde ao valor do ponto central, ou seja, pH 8,0; tempo 40 minutos ou temperatura de 60°C, de acordo com as comparações dos efeitos das variáveis independentes tomadas duas a duas.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

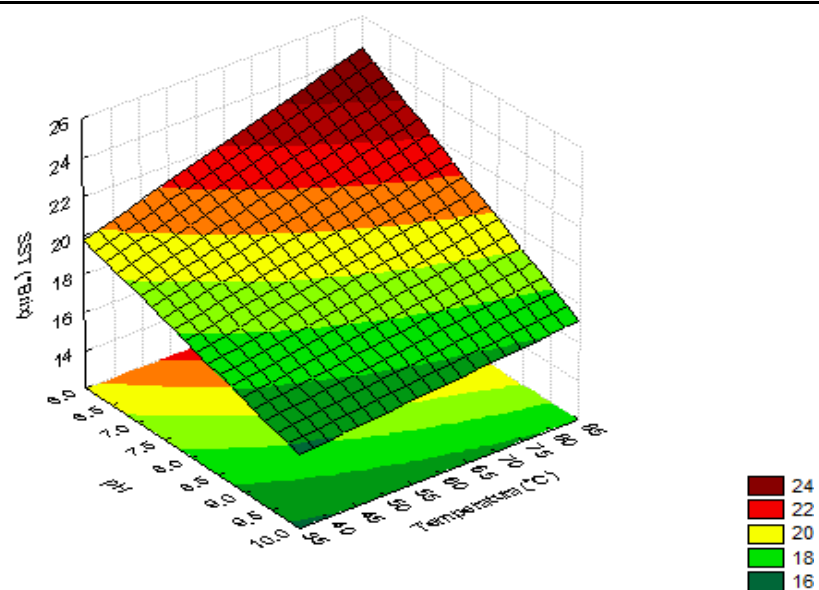


FIGURA 7 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS

Os gráficos de superfície de resposta para o teor de sólidos solúveis totais, em função do efeito das variáveis pH e da temperatura apresentam tendências semelhantes nos três lotes investigados. A clarificação do caldo de cana-de-açúcar em pH mais baixo e temperaturas mais elevadas converge no sentido dos maiores valores de SST. Ao passo que, em condições de pH mais alto, são obtidos os menores teores de sólidos. Neste caso, evidencia-se que o efeito da temperatura, em concentrar o caldo, é inferior ao efeito da diluição, provocado pelo maior volume de cal hidratada, consumido nas reações de pH mais alto.

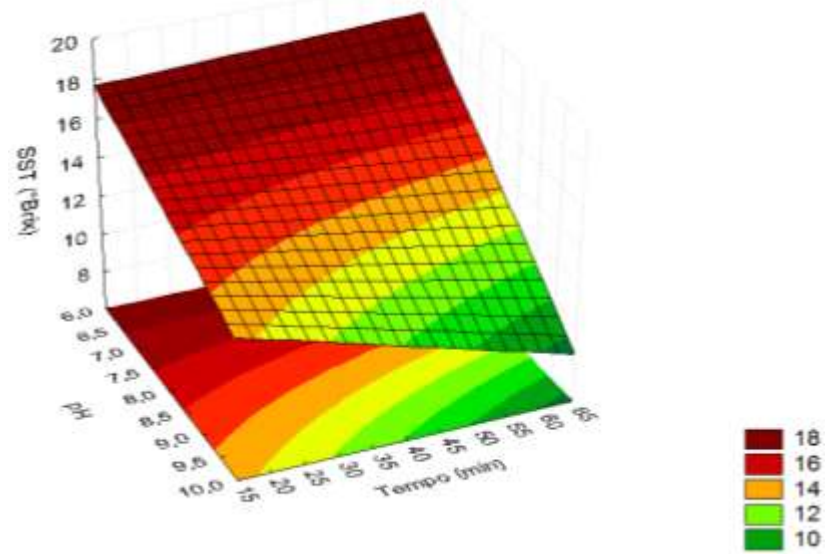
A carbonatação efetuada em pH baixo ( $< 7,0$ ) exige pequenas quantidades de cal para mante-lo constante durante a reação. Pois, o  $\text{CO}_2$ , ao ser absorvido pela água do caldo de cana-de-açúcar, e após seqüência de reações, libera pequenas quantidades de íons  $\text{H}^+$ , acidificando o meio sensivelmente. Os íons  $\text{OH}^-$  da cal hidratada, adicionada em pequenas quantidades, neutralizam o meio, e então, uma grande quantidade de gás é requerida para que ocorra, novamente, variação no valor do pH e, por conseqüência, exija o emprego de cal.

Nas reações processadas em pH alto ( $> 8$ ) uma quantidade de cal deve ser adicionada continuamente para que o pH do caldo seja mantido constante. Nesta condição de reação, o pH do caldo, é alterado com facilidade pelos íons  $\text{H}^+$ , liberados na reação entre o gás carbônico e caldo de cana, e exige maior quantidade de cal. Por conseqüência, resulta em caldos com menores teores de SST. Os gráficos de superfície de resposta, apresentados anteriormente, indicam que a temperatura não é capaz de impedir a diluição do caldo, ao se efetuar a carbonatação em pH elevado.

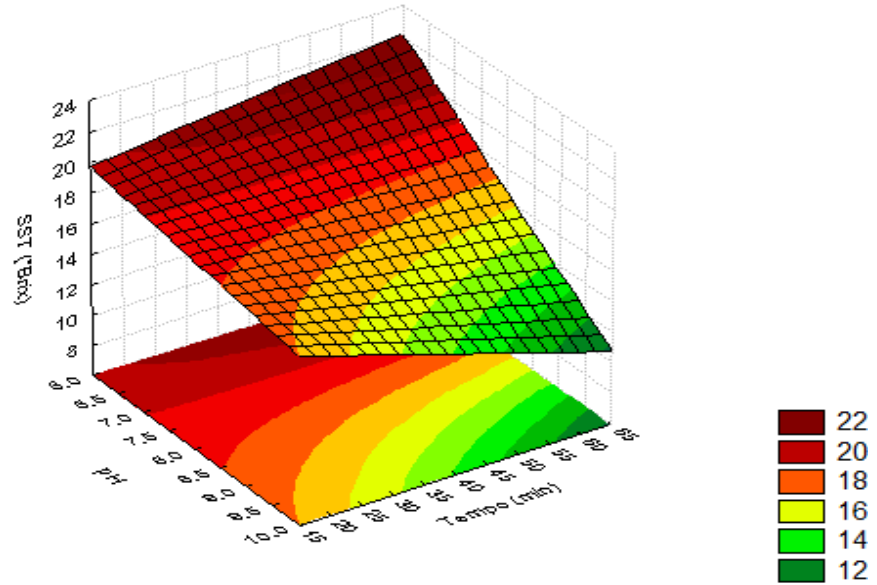
As superfícies de resposta, para a interação entre as variáveis dependentes, pH e tempo, estão apresentadas, nos gráficos da FIGURA 8. O comportamento desta resposta também foi similar entre os três lotes estudados. Verifica-se a presença de uma curvatura na superfície, indicando efeito da interação entre estas variáveis.



LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

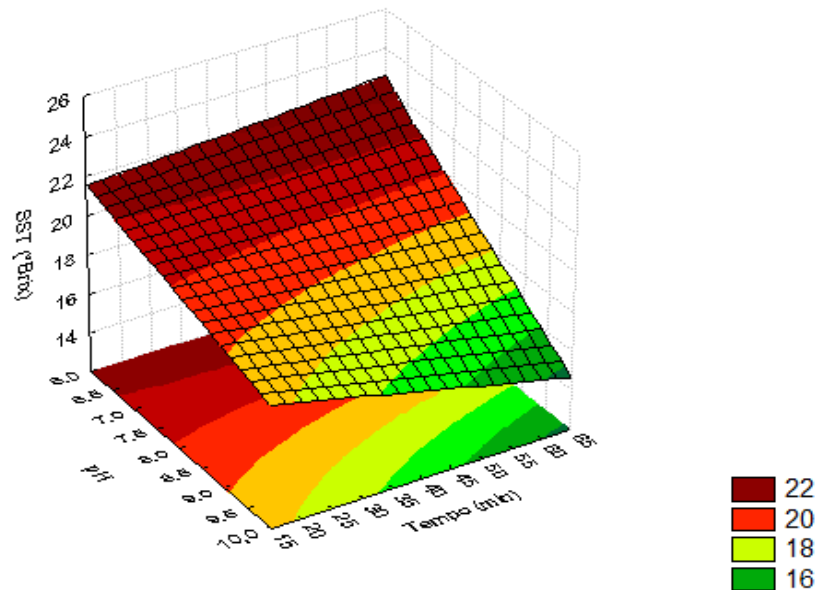


FIGURA 8 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

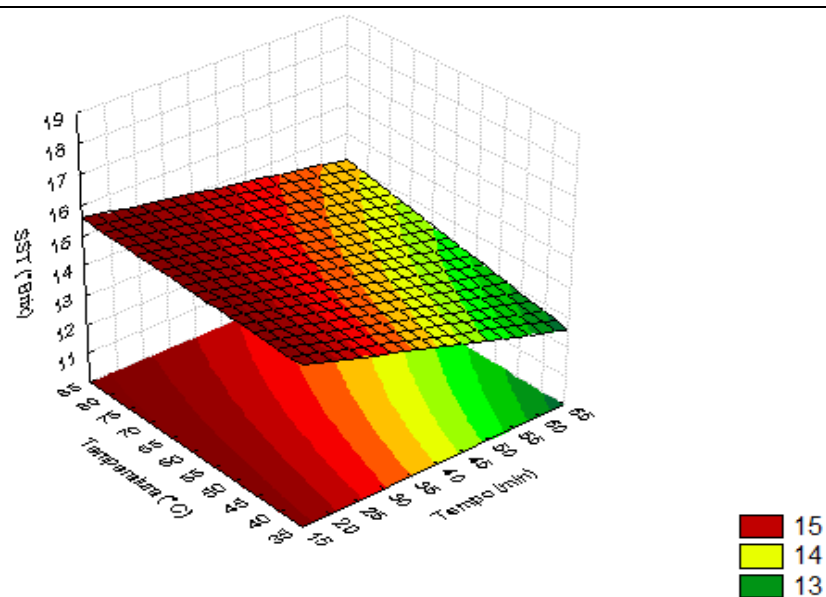
Novamente, os menores valores de pH respondem em maiores teores de sólidos solúveis totais. Observa-se que a linha traçada, entre o pH 6,5 e os diferentes tempos, praticamente, apresenta sensível curvatura. Este comportamento supõe que o efeito do tempo, sobre os valores de SST, é percebido, com maior intensidade, apenas em pH superior a 6,5.

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar, em maiores valores de pH e tempo, leva a obtenção de caldos mais diluídos. No entanto, ao se trabalhar com pH inferior a 8, evidencia-se pouca atuação do tempo sobre o percentual de SST e efeito contrário ao relatado no caso de pH mais alto, ou seja, o caldo é concentrado nos maiores tempos de reação e menores valores de pH.

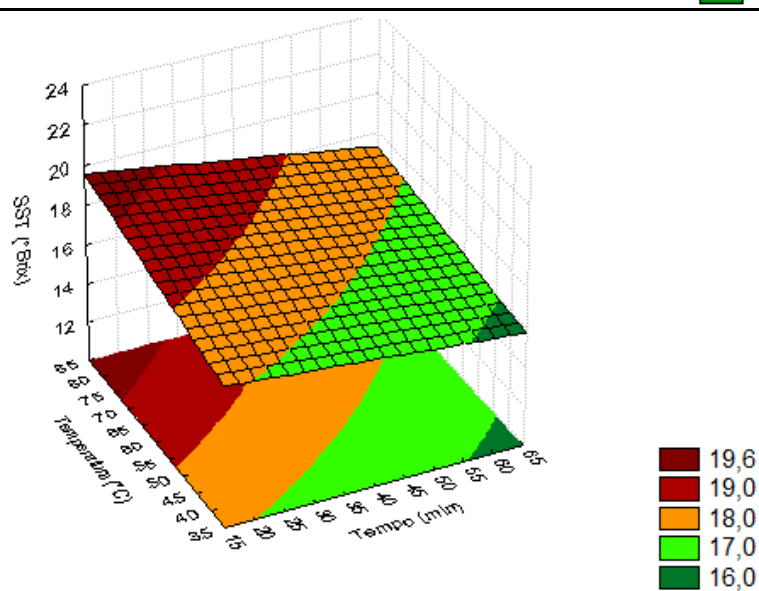
Ao relacionar o tempo e a temperatura, sobre o teor de sólidos, são obtidos os gráficos da FIGURA 9. Segundo a estimativa dos efeitos (FIGURA 6) a interação entre estas variáveis não teve influência significativa, sobre a resposta de SST, em nenhum dos lotes. De maneira geral, percebe-se que os menores tempos de reação e maiores temperaturas levam a obtenção de caldos clarificados com maior percentual de SST. Apesar de no lote 1, o efeito do aumento de temperatura, em pH baixo, não foi visualizado da mesma maneira que nos experimentos dos lotes 2 e 3. No lote 1, independentemente da temperatura, o menor tempo de reação fornece os maiores valores de SST, enquanto nos outros lotes, esta resposta é observada somente nos maiores níveis de temperatura e menores tempos de reação.

A consequência direta da diluição do caldo clarificado, do ponto de vista do processo de obtenção do açúcar, é a necessidade de manter, o caldo tratado, por um maior tempo nos evaporadores para a sua concentração e posterior cristalização da sacarose. Isto implica no maior consumo de energia de uma usina, e não é economicamente interessante. Porém, este não é o único fator a ser considerado na escolha da condição de trabalho.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

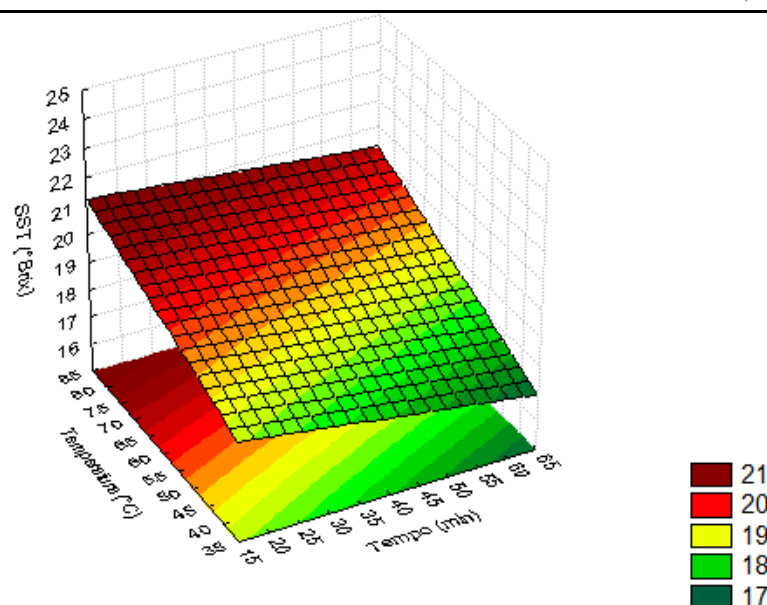


FIGURA 9 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SST EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES

Os valores médios dos teores de açúcares redutores (AR) para os caldos clarificados e o percentual de variação entre estes e o respectivo caldo *in natura*, estão listados na TABELA 8.

TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DE AR E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	AR (%/SST)	Variação (%)	AR (%/SST)	Variação (%)	AR (%/SST)	Variação (%)
1 (6,5-20-40)	4,92 ± 0,07 <sup>c</sup>	11,24	2,09 ± 0,01 <sup>a</sup>	17,37	2,61 ± 0,01 <sup>ab</sup>	17,75
2 (9,5-20-40)	4,64 ± 0,03 <sup>d</sup>	16,25	1,63 ± 0,01 <sup>d</sup>	35,59	2,36 ± 0,01 <sup>c</sup>	25,61
3 (6,5-60-40)	5,20 ± 0,01 <sup>b</sup>	6,15	1,91 ± 0,02 <sup>b</sup>	24,59	2,38 ± 0,00 <sup>c</sup>	24,99
4 (9,5-60-40)	4,79 ± 0,06 <sup>cd</sup>	13,66	1,43 ± 0,01 <sup>e</sup>	43,35	2,33 ± 0,03 <sup>c</sup>	26,71
5 (6,5-20-80)	4,91 ± 0,01 <sup>c</sup>	11,40	2,04 ± 0,02 <sup>a</sup>	19,49	2,63 ± 0,02 <sup>a</sup>	17,09
6 (9,5-20-80)	3,50 ± 0,06 <sup>e</sup>	36,94	1,76 ± 0,03 <sup>c</sup>	30,40	2,05 ± 0,01 <sup>e</sup>	35,33
7 (6,5-60-80)	5,57 ± 0,07 <sup>a</sup>	-0,50	1,93 ± 0,03 <sup>b</sup>	23,67	2,53 ± 0,04 <sup>b</sup>	20,33
8 (9,5-60-80)	3,11 ± 0,09 <sup>f</sup>	43,85	1,04 ± 0,02 <sup>f</sup>	58,77	1,47 ± 0,01 <sup>f</sup>	53,82
9 (8,0-40-60)	4,62 ± 0,07 <sup>d</sup>	16,65	1,62 ± 0,03 <sup>d</sup>	35,94	2,20 ± 0,05 <sup>d</sup>	30,78
10 (8,0-40-60)	4,67 ± 0,06 <sup>d</sup>	15,76	1,48 ± 0,02 <sup>e</sup>	41,70	2,38 ± 0,04 <sup>c</sup>	25,04
11 (8,0-40-60)	4,69 ± 0,07 <sup>d</sup>	15,34	1,46 ± 0,02 <sup>e</sup>	42,25	2,33 ± 0,05 <sup>c</sup>	26,57

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

De acordo com os resultados da ANOVA, aplicada aos dados obtidos para o teor de açúcares redutores, os tratamentos influenciaram significativamente nestes componentes do caldo diferindo-os estatisticamente ( $p < 5\%$  para o teste F).

Em geral, observa-se que o efeito dos tratamentos está na redução do teor de AR. O que vem de encontro aos trabalhos de Aoki (1987) e Moodley (2003) que também observaram a degradação dos açúcares redutores no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar.

Este comportamento é esperado para condições de carbonatação em meio alcalino que favorecem a degradação dos monossacarídeos, gerando produtos que podem ser divididos em dois grupos, de acordo com o número de átomos de carbono. A maior parte dos monossacarídeos é convertida em ácidos carboxílicos com no máximo seis carbonos, são compostos sem cor (ácido láctico, acético, fórmico, oxálico). Já os ácidos carboxílicos com mais de seis átomos de carbono,

dependendo das condições da reação de degradação, são prejudiciais. Pois, podem polimerizar e formar compostos coloridos de alta massa molecular, prejudicando a qualidade do açúcar (EGGLESTON; VERCELLOTTI, 2000).

Apesar de neste trabalho, a carbonatação ter sido investigada também em pH ácido (6,5) apenas o tratamento 7, no lote 1, respondeu com um sensível aumento do percentual de AR. Possivelmente, somente condições mais drásticas de acidez levariam a formação de AR por consequência da hidrólise da sacarose.

A condição que apresentou maior degradação de AR, nos três lotes foi o tratamento 8 com os níveis superiores de pH, tempo e temperatura. Já a menor variação no teor de AR foi observada em tratamentos distintos entre os lotes. A visualização detalhada das respostas de açúcares redutores está apresentada no item a seguir.

#### 4.4.1 Superfície de resposta para AR

A ANOVA dos modelos lineares de superfície de resposta, apresentada na TABELA 9, para os valores de açúcares redutores, indicou que os modelos estão satisfatoriamente adequados aos dados de AR e são capazes de representar uma alta variabilidade das respostas observadas. Visto que, em nenhum dos lotes a falta de ajuste, para o modelo, foi significativa ( $p > 5\%$ ), e os coeficientes de determinação ajustados ( $R^2_{aj}$ ), com exceção do lote 2, estão acima de 90%.

Na TABELA 9, além da ANOVA dos modelos lineares de superfície de resposta, estão listados os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), os coeficientes de determinação ajustados ( $R^2_{aj}$ ), a estimativa dos efeitos e os coeficientes de regressão para o teor de açúcares redutores dos três lotes.

A estimativa dos efeitos indica que o fator, de maior relevância significativa, sobre o percentual de açúcares redutores, nos três lotes é a variável dependente pH. Já o tempo, não foi estatisticamente significativo, somente, no lote 3. A temperatura, embora, tenha efeito significativo apenas no lote 1, na interação com o pH foi significativa em todos os lotes, confirmando a importância desta variável na avaliação do teor açúcares redutores durante a carbonatação do caldo de cana.

TABELA 9 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE AÇÚCARES REDUTORES

	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	2,609	1	2,609	1900,52	0,0005*	-1,14*	0,1591
	Tempo (2)	0,062	1	0,062	44,84	0,0216*	0,18*	-0,0438
	Temperatura (3)	0,756	1	0,756	551,00	0,0018*	-0,61*	0,0322
	1 x 2	0,174	1	0,174	126,99	0,0078*	-0,30*	0,0064*
	1 x 3	1,264	1	1,264	920,63	0,0011*	-0,79*	-0,0057*
	2 x 3	0,003	1	0,003	2,03	0,2900	-0,04	0,0015*
	1 x 2 x 3	0,102	1	0,102	74,38	0,0132*	-0,23*	-0,0002*
	Falta de ajuste	0,014	1	0,014	10,32	0,0848	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,003	2	0,001			4,60*	3,9641*
	Total SQ	4,987	10					
$R^2 = 0,9966$					$R^2_{aj} = 0,9887$			
LOTE 2	pH (1)	0,552	1	0,552	70,437	0,014*	-0,53*	-0,3130
	Tempo (2)	0,181	1	0,181	23,122	0,041*	-0,30*	-0,0382
	Temperatura (3)	0,010	1	0,010	1,337	0,367	-0,07	-0,0285
	1 x 2	0,049	1	0,049	6,254	0,130	-0,16	0,0049
	1 x 3	0,007	1	0,007	0,836	0,457	-0,06	0,0040
	2 x 3	0,025	1	0,025	3,160	0,217	-0,11	0,0009
	1 x 2 x 3	0,045	1	0,045	5,721	0,139	-0,15	-0,0001
	Falta de ajuste	0,097	1	0,097	12,331	0,072	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,016	2	0,008			1,67*	4,2536
	Total SQ	0,981	10					
$R^2 = 0,8855$					$R^2_{aj} = 0,6184$			
LOTE 3	pH (1)	0,474	1	0,474	53,116	0,018*	-0,49*	-0,1189
	Tempo (2)	0,114	1	0,114	12,767	0,070	-0,24	-0,0563
	Temperatura (3)	0,125	1	0,125	14,028	0,064	-0,25	-0,0016
	1 x 2	0,010	1	0,010	1,174	0,392	-0,07	0,0073
	1 x 3	0,224	1	0,224	25,112	0,038*	-0,33*	0,0001
	2 x 3	0,023	1	0,023	2,534	0,252	-0,10	0,0010
	1 x 2 x 3	0,058	1	0,058	6,462	0,126	-0,17	-0,0001
	Falta de ajuste	0,000	1	0,000	0,014	0,916	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,018	2	0,009			2,30*	3,5439
	Total SQ	1,046	10					
$R^2 = 0,9828$					$R^2_{aj} = 0,9427$			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Os coeficientes de regressão dos fatores indicam a atuação destes sobre o parâmetro avaliado. O sinal negativo diante do fator diminui no modelo a resposta observada, e o positivo, por sua vez, aumenta. Observa-se que determinados fatores apresentam-se estatisticamente significativos na análise da estimativa dos efeitos, no entanto, seus coeficientes de regressão nem sempre são. Isso pode ser

justificado pelo fato das variáveis apresentarem valores com diferentes ordens de grandeza, quando comparadas uma a outra. Sendo assim, deve-se avaliar a significância dos coeficientes analisando os efeitos (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

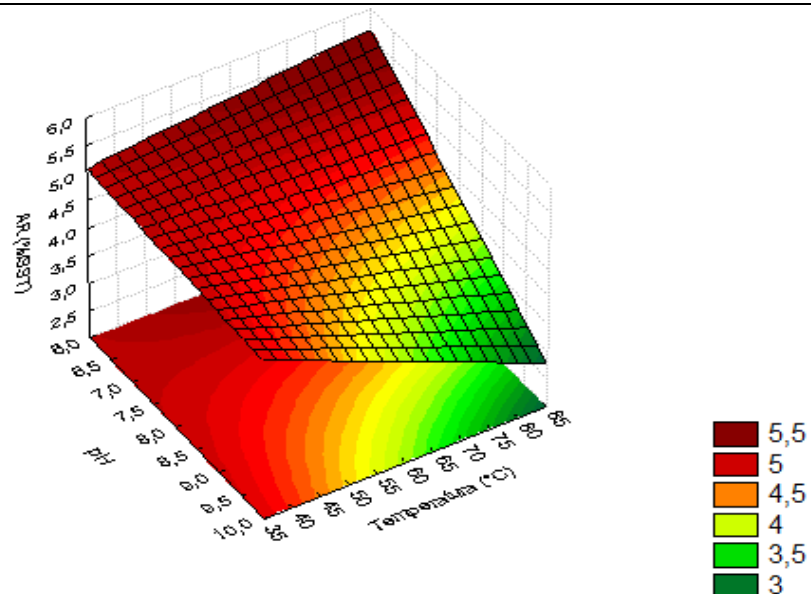
Nos modelos lineares de superfície de resposta para os açúcares redutores, os coeficientes de regressão para os lotes 2 e 3 indicam comportamento semelhante dos efeitos. De maneira geral, as variáveis pH, tempo e temperatura, isoladamente, e as interações de terceira ordem reduzem o teor de AR. Enquanto as interações de segunda ordem levam ao aumento do valor de AR.

O comportamento do teor de AR, para os três lotes, frente às variáveis dependentes deste estudo, tomadas duas a duas, pode ser visualizado nos gráficos de superfície de resposta. Na FIGURA 10, estão apresentados os gráficos considerando os efeitos do pH e da temperatura.

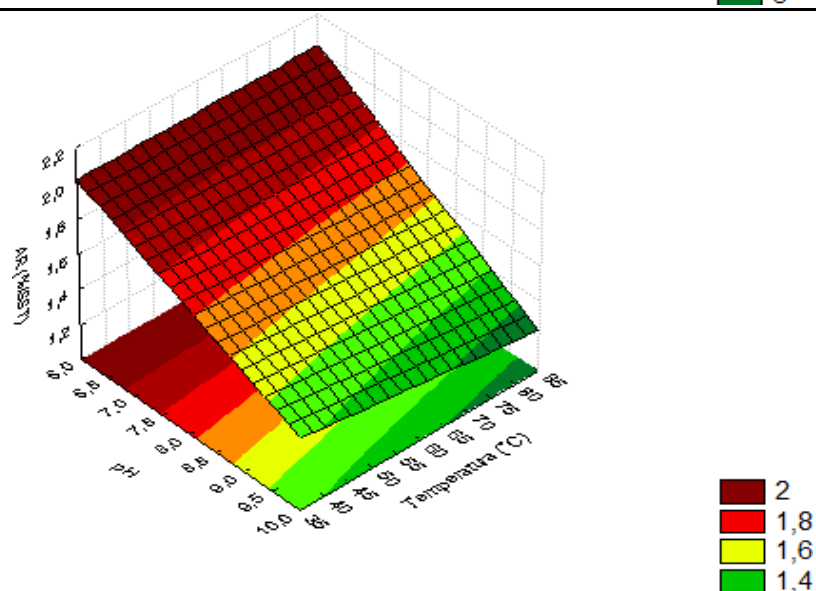
Nos gráficos da FIGURA 10 observa-se comportamento semelhante, para a resposta de açúcares redutores, entre os lotes 1 e 3. Os dois gráficos (lote 1 e lote 3) apresentam curvatura, indício de interação significativa entre as duas variáveis (pH e temperatura). Maiores valores de pH e temperatura levam aos menores teores de açúcares redutores.

Esta tendência está de acordo com a literatura que destaca o favorecimento da degradação dos açúcares redutores em condições de alcalinidade e temperatura elevada (DELGADO; CESAR, 1977, FARINE *et al.*, 2000, EGGLESTON; VERCELLOTTI, 2000). Além disso, Coca *et al.* (2004) mencionam que a presença de cátions divalentes, como o cálcio e o magnésio, aceleram a decomposição dos monossacarídeos. Neste estudo, o processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, emprega cal hidratada e ao se trabalhar em condições de maior alcalinidade, a presença de íons cálcio é mais acentuada. Logo, a reação de degradação dos açúcares redutores é favorecida e os gráficos de superfície de resposta confirmam esta tendência.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

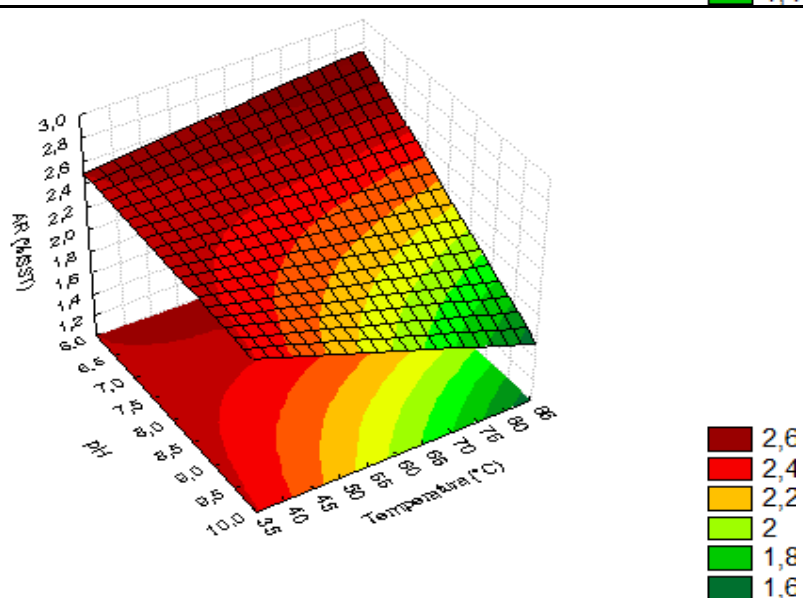


FIGURA 10 –SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS



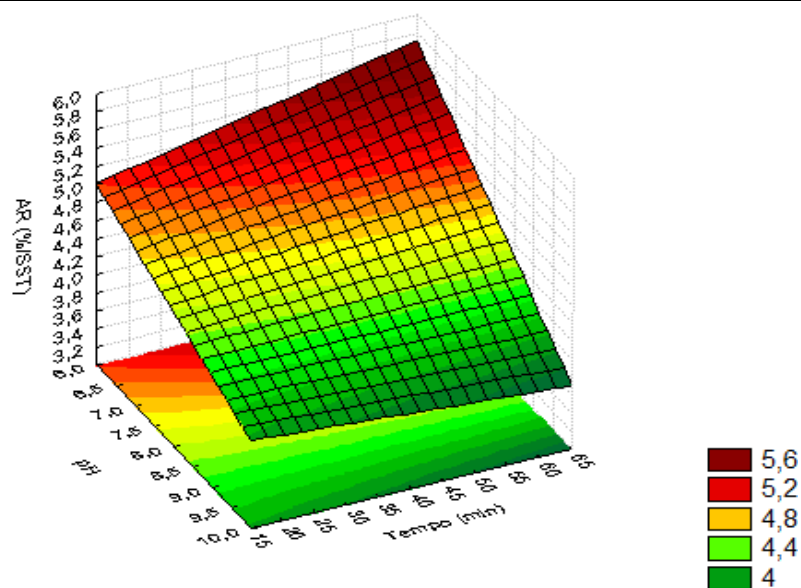
No lote 2, as respostas de AR para as variáveis pH e temperatura não seguiram a mesma tendência observada nos lotes 1 e 3. Apesar da reação efetuada em valores de pH superior degradar os açúcares redutores em maior intensidade, o efeito da temperatura não foi percebido. Ou seja, independente da temperatura, os teores de AR reduziram com o aumento do pH de trabalho na carbonatação do caldo de cana. Outros fatores podem ter conduzido esta resposta, dentre eles, as próprias características de composição do caldo *in natura*, em especial, a concentração de AR contido neste caldo (menor entre os lotes) a qual, segundo Eggleston e Vercellotti (2000), influencia na cinética de degradação destes monossacarídeos.

A FIGURA 11 apresenta os gráficos de superfície de resposta dos valores de AR considerando o efeito do pH e do tempo de carbonatação ao qual o caldo de cana-de-açúcar foi submetido durante a clarificação.

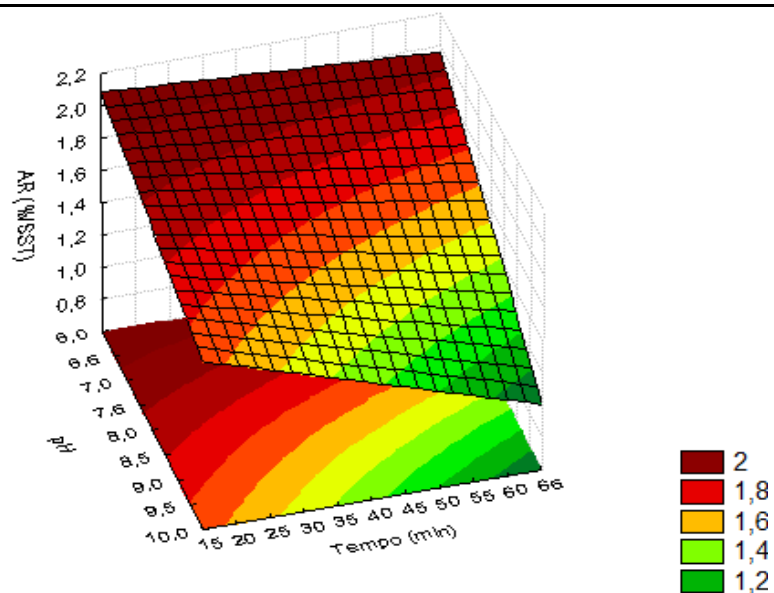
Superfícies de resposta semelhantes foram obtidas entre os lotes 2 e 3. Para estes lotes, verifica-se que o aumento do pH e do tempo de reação convergem para o menor teor de açúcares redutores. Enquanto no lote 1, os menores valores de pH e maiores tempos, levam aos maiores teores de AR. Em pH superior a 8 observa-se que o percentual de açúcares redutores diminui e a interação do pH com o tempo é pouco efetiva, pois, a partir deste pH, a curvatura não é percebida.

O comportamento do lote 1 em pH baixo, apesar de diferenciar dos outros dois lotes, é justificado, pois, em pH ácido, pode ocorrer a hidrólise da sacarose e dependendo do tempo de reação, e por conseqüência, o aumento no teor de AR é verificado. No entanto, esta condição de acidez, provavelmente, deveria ser mais drástica para conduzir ao mesmo comportamento nos lotes 2 e 3.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

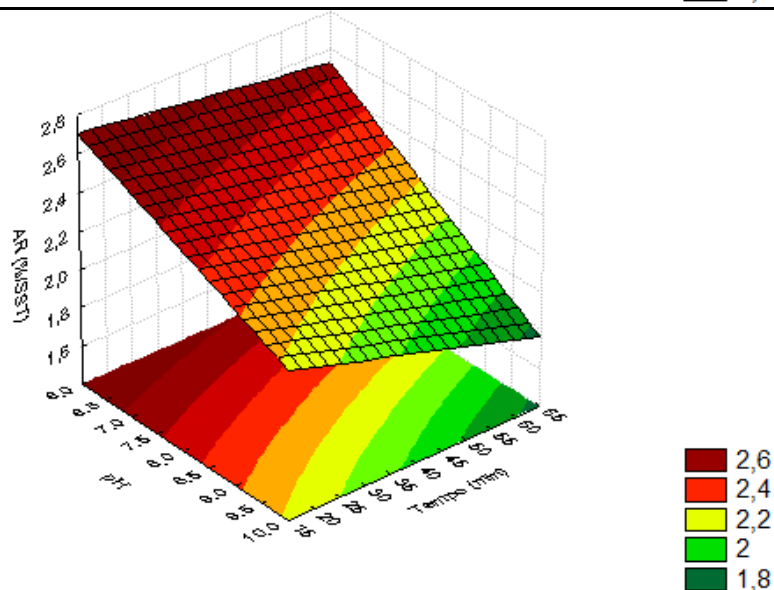


FIGURA 11 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

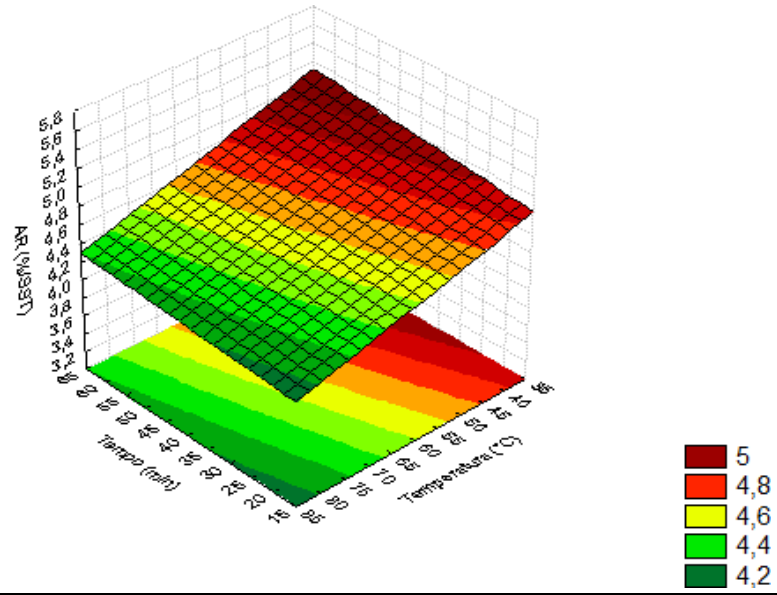
As tendências das respostas de AR, frente aos efeitos do tempo de carbonatação e temperatura do processo podem ser visualizadas nos gráficos de superfície de resposta na FIGURA 12.

Novamente, os lotes, 2 e 3, responderam de maneira semelhante aos tratamentos, considerando o efeito do tempo e temperatura. Maiores tempos e temperaturas levam aos menores teores de AR, ou seja, esta condição favoreceu a degradação dos açúcares redutores nos caldos destes lotes.

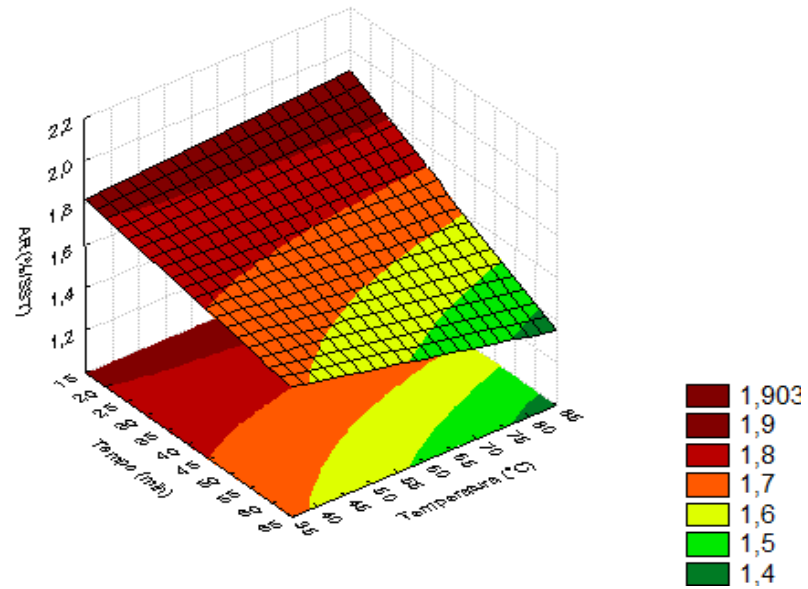
No lote 1, observa-se que praticamente, há ausência de curvatura entre as variáveis, tempo e temperatura, indicando a resposta de açúcares redutores não depende da interação destas. Percebe-se, neste caso, que independente do tempo de reação o percentual de AR diminuiu com o aumento da temperatura.

Após a verificação das tendências das respostas dos açúcares redutores, frente às variáveis, pH, tempo e temperatura, pode-se dizer que para se obter as menores taxas de degradação dos monossacarídeos, e conseqüentemente, evitar a formação de cor pelos produtos de sua degradação, neste processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar, menores valores de pH, tempo e temperatura são recomendados. No entanto, salienta-se que esta condição pode não ser a melhor para outras respostas que devem ser consideradas no processo.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

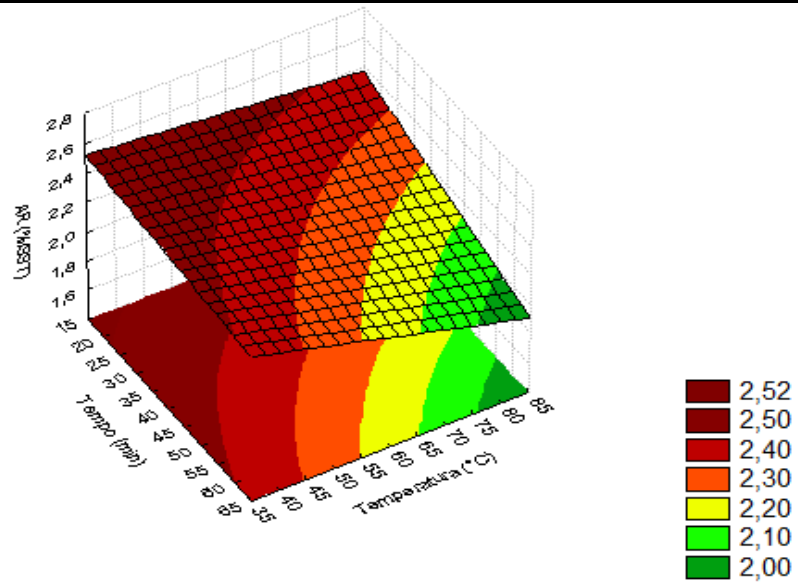


FIGURA 12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE AR EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DE SACAROSE

Os valores médios dos percentuais de sacarose para os caldos clarificados e o percentual de variação entre estes e o respectivo caldo *in natura*, estão apresentados na TABELA 10.

TABELA 10 - VALORES MÉDIOS DE SACAROSE E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Sacarose (%/SST)	Variação (%)	Sacarose (%/SST)	Variação (%)	Sacarose (%/SST)	Variação (%)
1 (6,5-20-40)	86,19 ± 0,57 <sup>a</sup>	-3,79	84,04 ± 0,13 <sup>c</sup>	-0,19	79,50 ± 0,66 <sup>de</sup>	-0,37
2 (9,5-20-40)	85,65 ± 0,81 <sup>ab</sup>	-3,14	84,69 ± 0,29 <sup>bc</sup>	-0,98	79,35 ± 0,20 <sup>e</sup>	-0,18
3 (6,5-60-40)	86,36 ± 0,49 <sup>a</sup>	-4,00	84,72 ± 0,32 <sup>bc</sup>	-1,01	82,06 ± 0,02 <sup>ab</sup>	-3,61
4 (9,5-60-40)	85,73 ± 0,62 <sup>ab</sup>	-3,24	84,36 ± 0,63 <sup>bc</sup>	-0,58	80,77 ± 0,87 <sup>bcd</sup>	-1,98
5 (6,5-20-80)	83,46 ± 0,93 <sup>b</sup>	-0,51	85,82 ± 0,06 <sup>b</sup>	-2,32	80,30 ± 0,21 <sup>cde</sup>	-1,39
6 (9,5-20-80)	85,45 ± 0,29 <sup>ab</sup>	-2,91	81,99 ± 0,21 <sup>d</sup>	2,24	81,13 ± 0,08 <sup>abc</sup>	-2,44
7 (6,5-60-80)	85,61 ± 0,08 <sup>ab</sup>	-3,09	84,95 ± 1,58 <sup>bc</sup>	-1,29	80,92 ± 0,11 <sup>bcd</sup>	-2,16
8 (9,5-60-80)	85,72 ± 1,13 <sup>ab</sup>	-3,23	88,87 ± 0,07 <sup>a</sup>	-5,95	82,44 ± 0,92 <sup>a</sup>	-4,09
9 (8,0-40-60)	83,62 ± 1,43 <sup>b</sup>	-0,70	84,80 ± 0,42 <sup>bc</sup>	-1,10	80,29 ± 0,45 <sup>cde</sup>	-1,38
10 (8,0-40-60)	84,61 ± 0,94 <sup>ab</sup>	-1,89	84,37 ± 0,27 <sup>bc</sup>	-0,59	80,02 ± 0,64 <sup>cde</sup>	-1,04
11 (8,0-40-60)	83,82 ± 0,19 <sup>b</sup>	-0,94	84,82 ± 0,57 <sup>bc</sup>	-1,13	80,35 ± 0,39 <sup>cde</sup>	-1,45

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

Os resultados dos teores de sacarose informam que houve influência dos tratamentos sobre o componente de maior interesse neste processo, a sacarose. Isto é verificado com a ANOVA que demonstra diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) no teor de sacarose entre os caldos clarificados. Os percentuais de variação entre os valores de sacarose dos caldos *in natura* e os clarificados, indicam que ocorreu concentração de sacarose sobre o teor de sólidos solúveis totais nos caldos clarificados. Possivelmente, este comportamento, seja devido ao efeito da remoção de impurezas do caldo, que se reflete no maior grau de sacarose no caldo, e também, em função da redução de AR, que participa do cálculo do teor de sacarose e ao ser reduzido aumenta o valor de sacarose.

Os resultados do teor de sacarose estão de acordo com os valores de açúcares redutores. Pois, no caso de ocorrer a redução do percentual de sacarose, por hidrólise, o aumento de AR seria observado, porém, nem mesmo, os experimentos realizados em meio ácido favorecem esta resposta.

## 4.5.1 Superfície de resposta para sacarose

Na TABELA 11 estão apresentados a ANOVA dos modelos lineares das respostas de sacarose, a estimativa dos efeitos e os coeficientes de regressão.

TABELA 11 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA TEOR DE SACAROSE

FATOR		SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	0,108	1	0,108	0,395	0,594	0,232	-1,2990
	Tempo (2)	0,890	1	0,890	3,253	0,213	0,667	-0,1350
	Temperatura (3)	1,689	1	1,689	6,172	0,131	-0,919	-0,2772
	1 x 2	0,485	1	0,485	1,773	0,314	-0,493	0,0139
	1 x 3	1,345	1	1,345	4,913	0,157	0,820	0,0284
	2 x 3	0,580	1	0,580	2,121	0,283	0,539	0,0036
	1 x 2 x 3	0,392	1	0,392	1,431	0,354	-0,442	-0,0004
	Falta de ajuste	4,946	1	4,946	18,072	0,051	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,547	2	0,274			85,11*	97,82*
	Total SQ	10,98	10					
$R^2 = 0,4998$					$R^2_{aj} = 0$			
LOTE 2	pH (1)	0,018	1	0,018	0,280	0,650	0,095	3,345*
	Tempo (2)	5,054	1	5,054	77,643	0,013*	1,590*	0,586*
	Temperatura (3)	1,826	1	1,826	28,052	0,034*	0,955*	0,544*
	1 x 2	5,633	1	5,633	86,537	0,011*	1,678*	-0,082*
	1 x 3	0,005	1	0,005	0,078	0,806	-0,051	-0,074*
	2 x 3	4,001	1	4,001	61,470	0,016*	1,414*	-0,013*
	1 x 2 x 3	9,600	1	9,600	147,485	0,007*	2,191*	0,002*
	Falta de ajuste	0,159	1	0,159	2,449	0,258	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,130	2	0,065			84,85*	59,31*
	Total SQ	26,42	10					
$R^2 = 0,9890$					$R^2_{aj} = 0,9635$			
LOTE 3	pH (1)	0,104	1	0,104	3,413	0,206	0,229	0,1188
	Tempo (2)	4,357	1	4,357	142,320	0,007*	1,476*	0,2742*
	Temperatura (3)	1,216	1	1,216	39,702	0,024*	0,780*	0,0411
	1 x 2	0,025	1	0,025	0,808	0,464	-0,111	-0,0248
	1 x 3	1,806	1	1,806	58,974	0,017*	0,950*	0,0005
	2 x 3	0,535	1	0,535	17,461	0,053	-0,517	-0,0037*
	1 x 2 x 3	0,422	1	0,422	13,782	0,066	0,459	0,0004
	Falta de ajuste	0,750	1	0,750	24,499	0,038*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,061	2	0,031			80,65*	75,50*
	Total SQ	9,276	10					
$R^2 = 0,9125$					$R^2_{aj} = 0,7084$			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com a ANOVA dos modelos lineares de superfície de resposta para o teor de sacarose, este modelo é incapaz de explicar a variabilidade dos dados obtidos no primeiro lote, pois, o coeficiente de determinação ajustado foi zero. Para os dados do lote 3 o modelo apresentou falta de ajuste significativo, ou seja, não representa bem os dados deste lote. Entretanto, para o lote 2 o modelo teve excelente coeficiente de determinação ajustado e falta de ajuste não significativo.

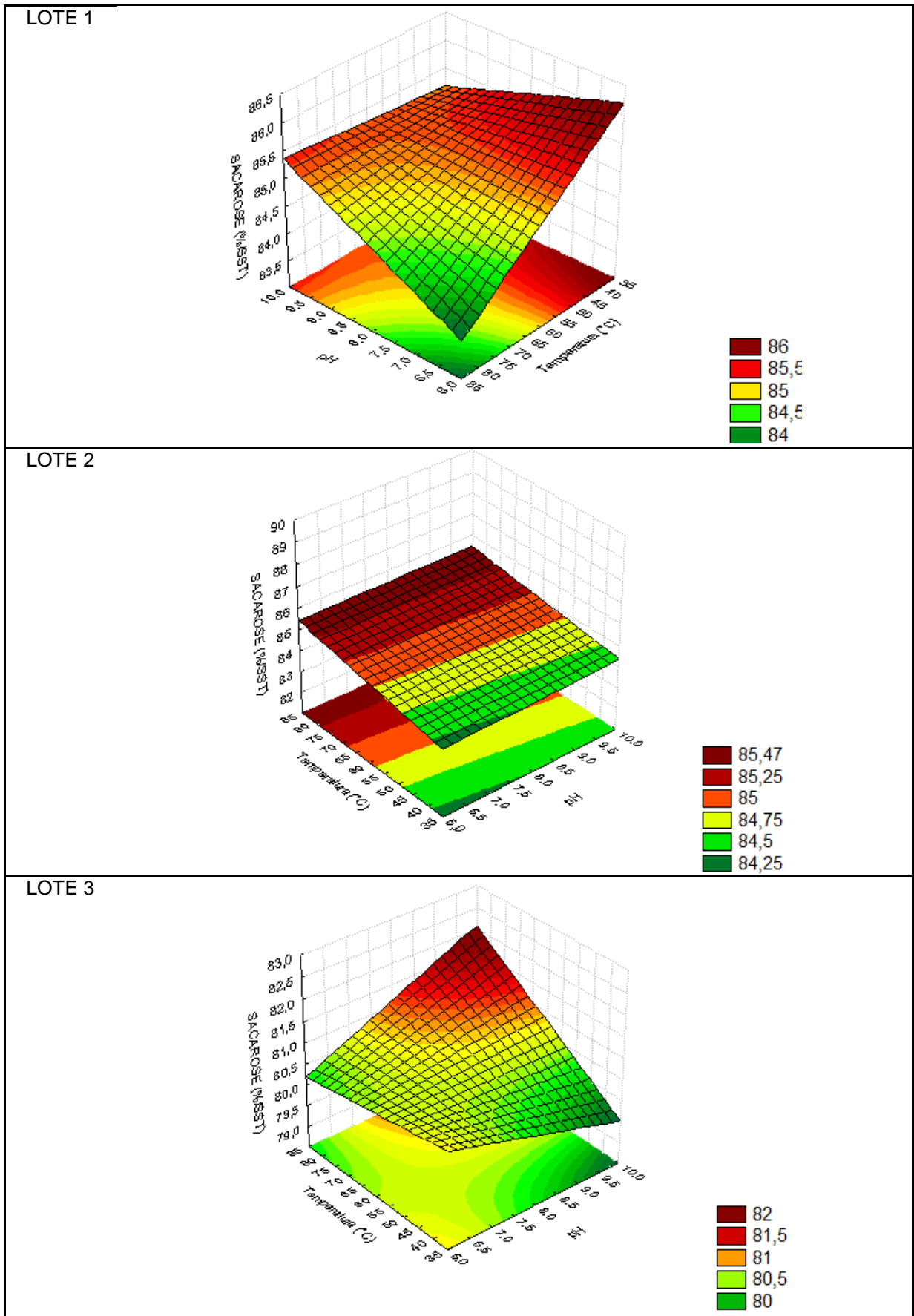
No primeiro lote, pelo fato de apenas alguns dos tratamentos terem influenciado no teor de sacarose ao ponto de diferenciá-los estatisticamente, o efeito dos níveis das variáveis estudadas não foi significativo, confirmado pela ANOVA e estimativa dos efeitos.

Maiores diferenças no percentual de sacarose, entre os caldos clarificados, foram verificadas nos lotes 2 e 3 possibilitando visualizar o efeito das variáveis de estudo sobre a resposta teor de sacarose. Nestes lotes, as variáveis, tempo e temperatura, foram significativas e segundo os coeficientes de regressão contribuem para o aumento da resposta. Enquanto que a interação entre estas duas variáveis foi significativa somente no lote 2, assim como, a interação pH x tempo e a interação entre as três variáveis. No lote 3, o efeito do pH foi significativo somente na interação com a temperatura.

Na FIGURA 13 estão apresentadas as superfícies de resposta para o teor de sacarose, considerando o efeito do pH e temperatura, nos três lotes de experimentos.

Observa-se que as respostas de sacarose, sob influência das variáveis pH e temperatura, apresentaram tendências diferenciadas entre os três lotes. No primeiro lote, temperaturas superiores a 70°C e valores de pH a baixo de 8 responderam em menores teores de sacarose. Já em temperaturas inferiores a 60°C, e pH inferior a 9,0 estão concentrados os maiores valores de sacarose.

No lote 2, não há efeito da interação entre as variáveis. Verifica-se que o efeito sobre o teor de sacarose é percebido ao alterar a temperatura. Ou seja, independente do valor de pH, maiores percentuais de sacarose são obtidos com o aumento da temperatura e a região de máximo está em temperatura superior a 75°C.





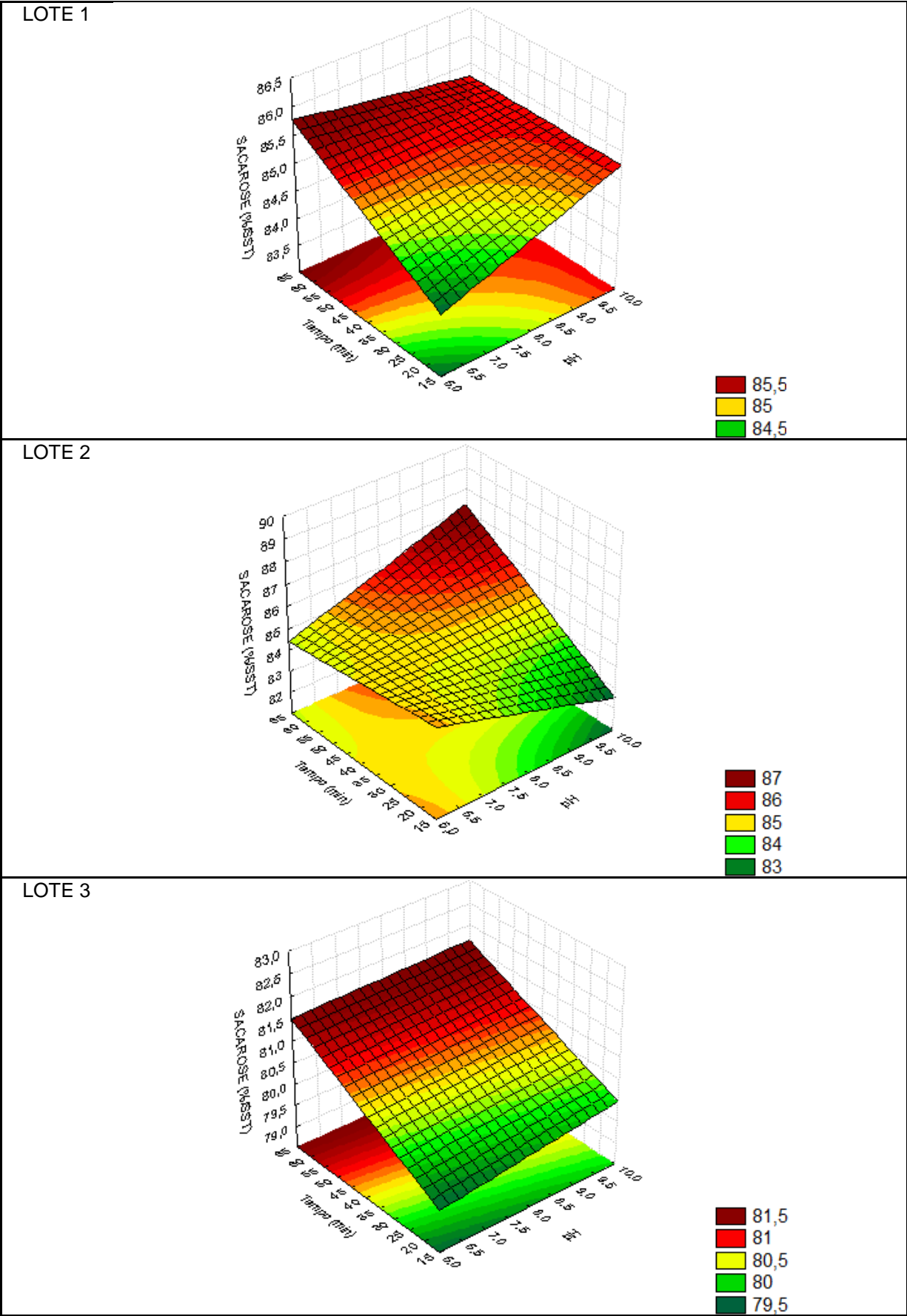
O lote 3 por sua vez, descreve sua resposta indicando que maiores valores de pH (>8,0) e temperatura (65°C) levam aos maiores teores de sacarose. Ao passo que maiores valores de pH combinados com as menores temperaturas indicam os menores percentuais de sacarose.

A seguir, na FIGURA 14, estão apresentados os gráficos de superfície de resposta para o teor de sacarose frente aos efeitos do pH e tempo de reação. Observam-se diferentes tendências para o teor de sacarose, entre os três lotes de experimento.

No lote 1, o valor máximo de sacarose encontra-se na região de menor pH e máximo tempo de reação. Enquanto os valores mínimos de sacarose estão situados em pH inferior a 8 e tempo de reação menor que 30 minutos. A partir do tempo mínimo de 45 minutos de reação, o pH da reação não influencia no teor de sacarose e os maiores teores são obtidos. Enquanto, em tempo de reação inferior a 45 minutos condições de pH superior a 9,0 são necessárias para atingir os maiores percentuais de sacarose.

Para o lote 2, maior tempo de reação e pH são necessários para serem obtidos os maiores valores de sacarose. Este comportamento é observado a partir de, aproximadamente, 45 minutos de reação e, o valor de pH deve ser superior a 7,5. Nos resultados deste lote, condições de pH inferior a 7,5, não apresentaram efeito sobre o teor de sacarose, independente do tempo de reação.

As respostas de sacarose, no lote 3, indicam que os maiores valores de sacarose são obtidos a partir do tempo mínimo de reação que é 45 minutos e independem do pH da reação.



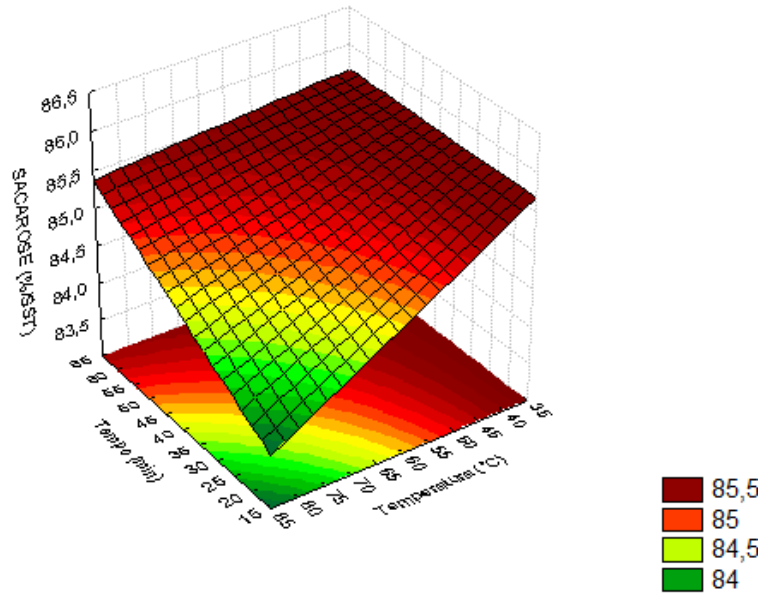
Os efeitos do tempo e da temperatura, sobre o teor de sacarose, podem ser visualizados nos gráficos de superfície de resposta da FIGURA 15. No lote 1, o efeito da temperatura foi contrário aos lotes 2 e 3. Temperaturas inferiores a 50°C, independente do tempo de reação levam às maiores concentrações de sacarose. Respostas semelhantes são obtidas em temperaturas superiores a 60°C e em tempos de reação maiores que 45 minutos. Já a região dos menores teores de sacarose foi restrita a temperaturas superiores a 70°C e tempo inferior a 35 minutos.

No lote 2, os maiores valores de sacarose são encontrados somente a partir de temperatura mínima de 50°C e tempo mínimo de reação de 45 minutos. Aumentando-se gradativamente, estas duas variáveis, são verificados crescentes teores de sacarose.

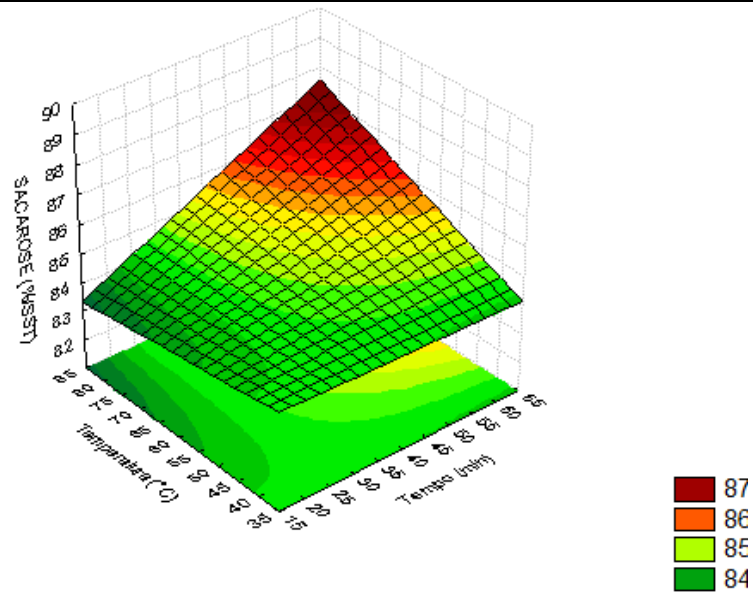
O terceiro lote, após 45 minutos de reação, apresenta os maiores teores de sacarose, independente do efeito da temperatura. Em tempo inferior a 45 minutos, observa-se que os teores de sacarose e aumentam com o aumento do tempo e temperatura, porém não são obtidos os valores máximos de sacarose, obtidos nas condições de no mínimo 45 minutos de reação.

De maneira geral, considerando os três lotes de experimento, percebe-se que um tempo mínimo de reação é requerido para que seja obtida a maior porcentagem de pureza no caldo clarificado, ou seja, maior teor de sacarose. Este tempo foi comum a todos os lotes de experimentos e é de, aproximadamente, 45 minutos. Nesta condição, o valor mínimo de pH é 8,0 e a temperatura mínima é, aproximadamente, 70°C. Os valores mínimos são citados para que o custo do processo seja o menor possível.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

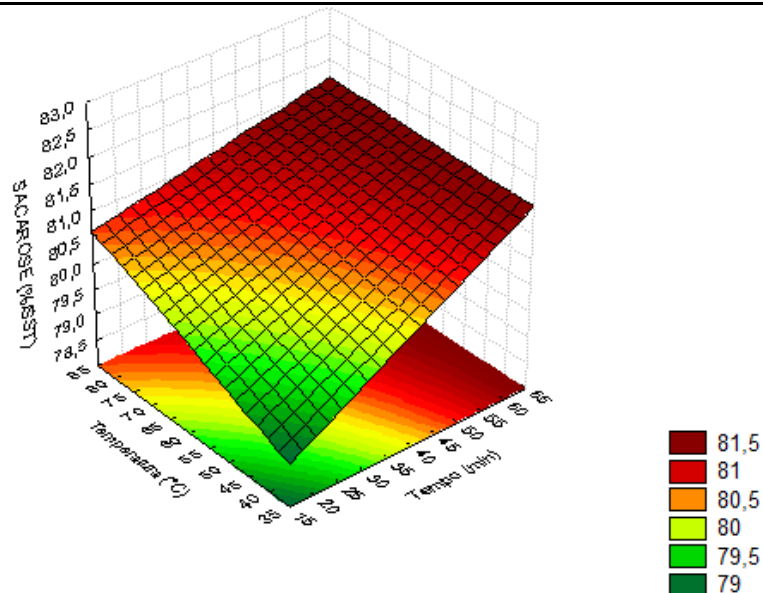


FIGURA 15 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE SACAROSE EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA E pH 8,0

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DE AMIDO

Os valores médios dos percentuais de amido que permaneceram nos caldos clarificados, e o percentual de remoção destes e o respectivo caldo *in natura*, estão apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 - VALORES MÉDIOS DE AMIDO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Amido (%mg/SST)	Remoção (%)	Amido (%mg/SST)	Remoção (%)	Amido (%mg/SST)	Remoção (%)
1 (6,5-20-40)	27,68 ± 0,14	83,01 ± 0,08 <sup>c</sup>	68,54 ± 0,68	75,48 ± 0,24 <sup>f</sup>	90,05 ± 2,84	74,68 ± 0,80 <sup>f</sup>
2 (9,5-20-40)	27,00 ± 2,49	83,43 ± 1,53 <sup>c</sup>	51,26 ± 0,77	81,67 ± 0,27 <sup>e</sup>	66,58 ± 0,64	81,28 ± 0,18 <sup>e</sup>
3 (6,5-60-40)	45,42 ± 1,63	72,12 ± 1,00 <sup>d</sup>	78,02 ± 0,65	72,09 ± 0,23 <sup>g</sup>	105,64 ± 1,05	70,30 ± 0,29 <sup>g</sup>
4 (9,5-60-40)	17,70 ± 1,33	89,14 ± 0,81 <sup>b</sup>	84,50 ± 0,81	69,77 ± 0,29 <sup>h</sup>	122,44 ± 2,26	65,57 ± 0,63 <sup>h</sup>
5 (6,5-20-80)	15,93 ± 0,75	90,32 ± 0,40 <sup>b</sup>	8,84 ± 0,64	96,79 ± 0,20 <sup>b</sup>	6,59 ± 0,01	98,15 ± 0,00 <sup>b</sup>
6 (9,5-20-80)	26,86 ± 0,98	83,51 ± 0,60 <sup>c</sup>	21,19 ± 0,73	92,42 ± 0,98 <sup>d</sup>	23,76 ± 1,15	93,32 ± 0,32 <sup>d</sup>
7 (6,5-60-80)	17,51 ± 0,04	89,25 ± 0,02 <sup>b</sup>	13,32 ± 0,59	95,24 ± 0,21 <sup>d</sup>	25,08 ± 0,62	92,95 ± 0,17 <sup>d</sup>
8 (9,5-60-80)	0,90 ± 0,00	99,45 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,78 ± 0,00	99,72 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,70 ± 0,62	98,68 ± 0,00 <sup>b</sup>
9 (8,0-40-60)	1,41 ± 0,03	99,13 ± 0,68 <sup>a</sup>	6,59 ± 0,01	97,64 ± 0,00 <sup>b</sup>	10,59 ± 0,03	97,02 ± 0,01 <sup>c</sup>
10 (8,0-40-60)	1,37 ± 0,03	99,16 ± 0,66 <sup>a</sup>	9,20 ± 0,86	96,71 ± 0,31 <sup>b</sup>	0,10 ± 0,02	99,97 ± 0,23 <sup>a</sup>
11 (8,0-40-60)	0,74 ± 0,00	99,54 ± 0,00 <sup>a</sup>	7,00 ± 0,85	97,50 ± 0,30 <sup>b</sup>	7,61 ± 1,38	97,86 ± 0,39 <sup>bc</sup>

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

A clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método da carbonatação, nas condições dos tratamentos e níveis das variáveis independentes explorados neste estudo, foi capaz de remover percentuais de amido em proporções estatisticamente diferentes, de acordo com o teste F ( $p < 0,05$ ) da ANOVA no intervalo de confiança de 95%. A TABELA 12 apresenta quais são as médias de remoção de amido que diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os percentuais mínimos de remoção de amido nos lotes 1, 2 e 3 foram, 72,12% (tratamento 3), 69,77% (tratamento 4) e 65,57% (tratamento 4), respectivamente. Já os percentuais máximos de remoção chegaram a,

aproximadamente, 99% em diferentes tratamentos de cada lote. Aoki (1987) e Moodley *et. al* (2003), utilizando o processo de carbonatação para a clarificação do caldo de cana, obtiveram percentuais de 77% e 93%, respectivamente, de remoção de amido.

#### 4.6.1 Superfície de resposta para remoção de amido

Os dados da determinação de amido foram analisados quanto ao seu percentual de remoção em relação ao caldo *in natura*, visto que, este também é um dos objetivos da clarificação do caldo de cana-de-açúcar. Pois, açúcares com elevado grau de qualidade possuem níveis baixíssimos de amido ou são isentos destes compostos. Na TABELA 13 está apresentada a ANOVA dos modelos lineares para as respostas de remoção do amido, a estimativa dos efeitos, sobre esta resposta, e os coeficientes de regressão.

Ao considerar todos os efeitos, os modelos de superfície de resposta nos três lotes, apresentaram baixos coeficientes de determinação ajustados e falta de ajuste significativo, ou seja, este modelo não é adequado para estimar percentuais de remoção de amido fora dos níveis das variáveis estudadas. Porém as tendências das respostas podem ser visualizadas.

Conforme os dados da ANOVA, e da estimativa dos efeitos, a temperatura tem influência de maior significância sobre a capacidade de remoção de amido que o processo de clarificação do caldo estabelece. De acordo com seus coeficientes de regressão atuam no sentido de aumentar as taxas de remoção do amido.

O tempo de reação também é significativo em todos os lotes. Enquanto o fator pH, apresentou-se significativo, somente, no primeiro. Além disso, suas interações binárias também não foram significativas, indicando que a remoção do amido deve estar mais susceptível aos efeitos da temperatura e tempo de reação, do que aos efeitos do pH nos níveis estudados.

TABELA 13 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE AMIDO

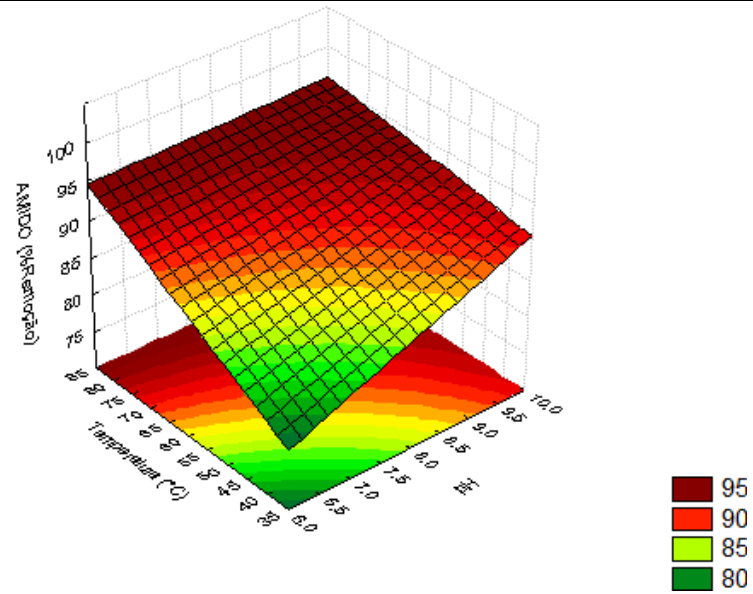
FATOR		SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	54,18	1	54,18	1025,2	0,0010*	5,2047*	-0,1556
	Tempo (2)	11,76	1	11,76	222,46	0,0045*	2,4245*	-1,3954*
	Temperatura (3)	151,68	1	151,68	2870,30	0,0003*	8,7087*	0,4616*
	1 x 2	141,11	1	141,11	2670,20	0,0004*	8,3996*	0,1350*
	1 x 3	24,63	1	24,63	466,14	0,0021*	-3,5095*	-0,0618*
	2 x 3	50,27	1	50,27	951,27	0,0010*	5,0135*	0,0056*
	1 x 2 x 3	0,02	1	0,02	0,38	0,6015	0,0999	0,0001
	Falta de ajuste	368,74	1	368,74	6977,78	0,0001*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,11	2	0,05			89,82*	90,62*
	Total SQ	802,49	10					
	$R^2 = 0,5404$					$R^2_{aj} = 0$		
LOTE 2	pH (1)	1,97	1	1,97	7,83	0,1075	0,99	9,8896*
	Tempo (2)	11,38	1	11,38	45,16	0,0214*	-2,39*	1,2702*
	Temperatura (3)	906,42	1	906,42	3597,62	0,0003*	21,29*	1,5518*
	1 x 2	0,02	1	0,02	0,06	0,8250	0,09	-0,2155*
	1 x 3	1,76	1	1,76	6,99	0,1182	-0,94	-0,1603*
	2 x 3	55,24	1	55,24	219,24	0,0045*	5,26*	-0,0224*
	1 x 2 x 3	37,67	1	37,67	149,50	0,0066*	4,34*	0,0036*
	Falta de ajuste	308,13	1	308,13	1222,98	0,0008*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,50	2	0,25			88,64*	-4,26
	Total SQ	1323,08	10					
	$R^2 = 0,7667$					$R^2_{aj} = 0,2224$		
LOTE 3	pH (1)	0,97	1	0,97	0,42	0,5839	0,70	11,5434*
	Tempo (2)	49,66	1	49,66	21,49	0,0435*	-4,98*	1,7094
	Temperatura (3)	1041,09	1	1041,09	450,45	0,0022*	22,82*	1,8085*
	1 x 2	0,07	1	0,07	0,03	0,8755	-0,19	-0,2767*
	1 x 3	0,12	1	0,12	0,05	0,8419	-0,24	-0,1864*
	2 x 3	51,25	1	51,25	22,17	0,0423*	5,06*	-0,0301
	1 x 2 x 3	59,85	1	59,85	25,90	0,0365*	5,47*	0,0046*
	Falta de ajuste	422,71	1	422,71	182,90	0,0054*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	4,62	2	2,31			88,16*	-18,24
	Total SQ	1630,34	10					
	$R^2 = 0,7379$					$R^2_{aj} = 0,1263$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

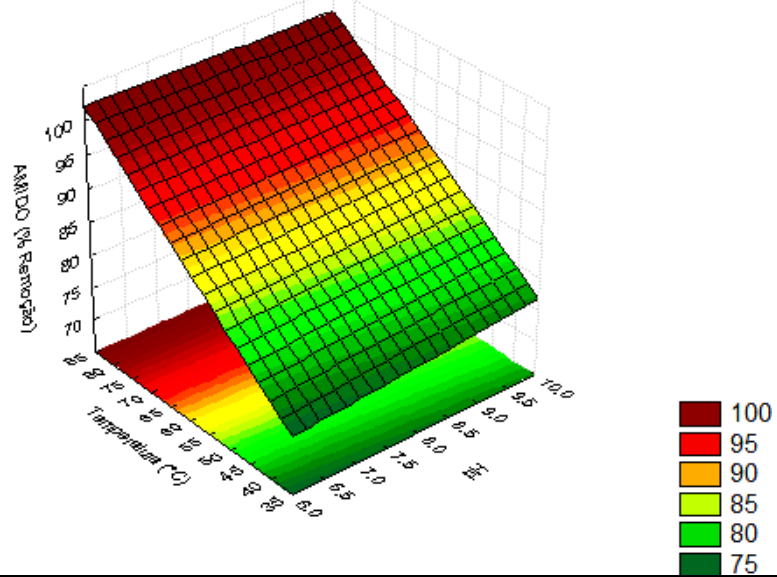
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Os percentuais de remoção de amido em função do pH e temperatura do processo de carbonatação, aplicados neste estudo, são visualizados nos gráficos da FIGURA 16.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

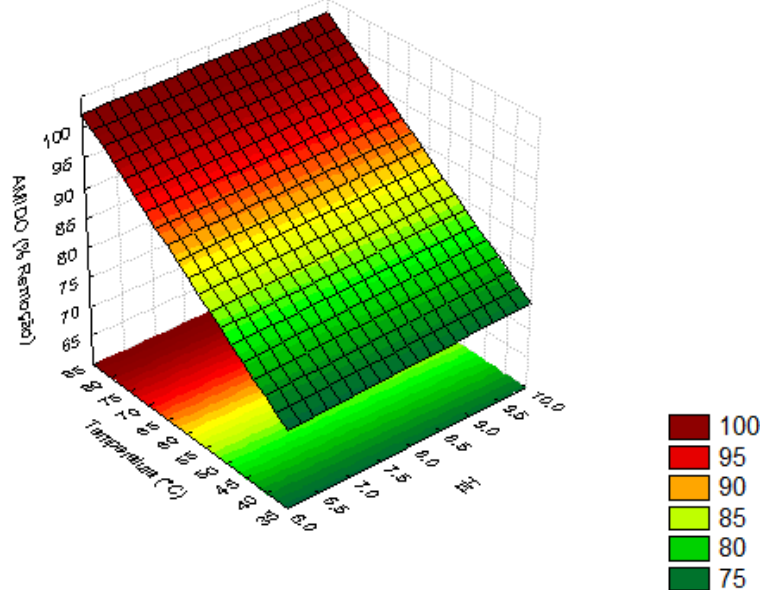


FIGURA 16 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS



O comportamento para a remoção de amido, no lote 1, foi diferenciado em relação aos lotes 2 e 3, aparentemente, semelhantes. No primeiro lote, maiores temperaturas e pH da reação levam ao maior percentual de remoção de amido. Enquanto que, nos lotes 2 e 3 estas respostas são observadas somente com o aumento da temperatura.

A tendência dos efeitos da temperatura indica que para valores superiores a 75°C a redução do teor de amido nos três lotes é de no mínimo 95%, para qualquer valor de pH. Este comportamento pode ser visualizado também no lote 1, que a partir de 75°C, independente do pH, apresenta suas respostas de remoção de amido na mesma faixa.

O aquecimento, no processo de clarificação, permite que o amido presente no caldo seja solubilizado, gelatinizado e incorporado aos flocos formados a partir da desestabilização coloidal e desnaturação das proteínas, também sob efeito das altas temperaturas (EGGLESTON; MONGE; PEPPERMAN, 2002). Em conjunto estas impurezas são precipitadas e removidas do caldo. Por esse motivo, o efeito da temperatura sobre o percentual de amido removido tem se apresentado como um fator de grande relevância.

Os percentuais de remoção do amido em relação aos efeitos do pH e tempo estão visualizados nos gráficos de superfície de resposta da FIGURA 17.

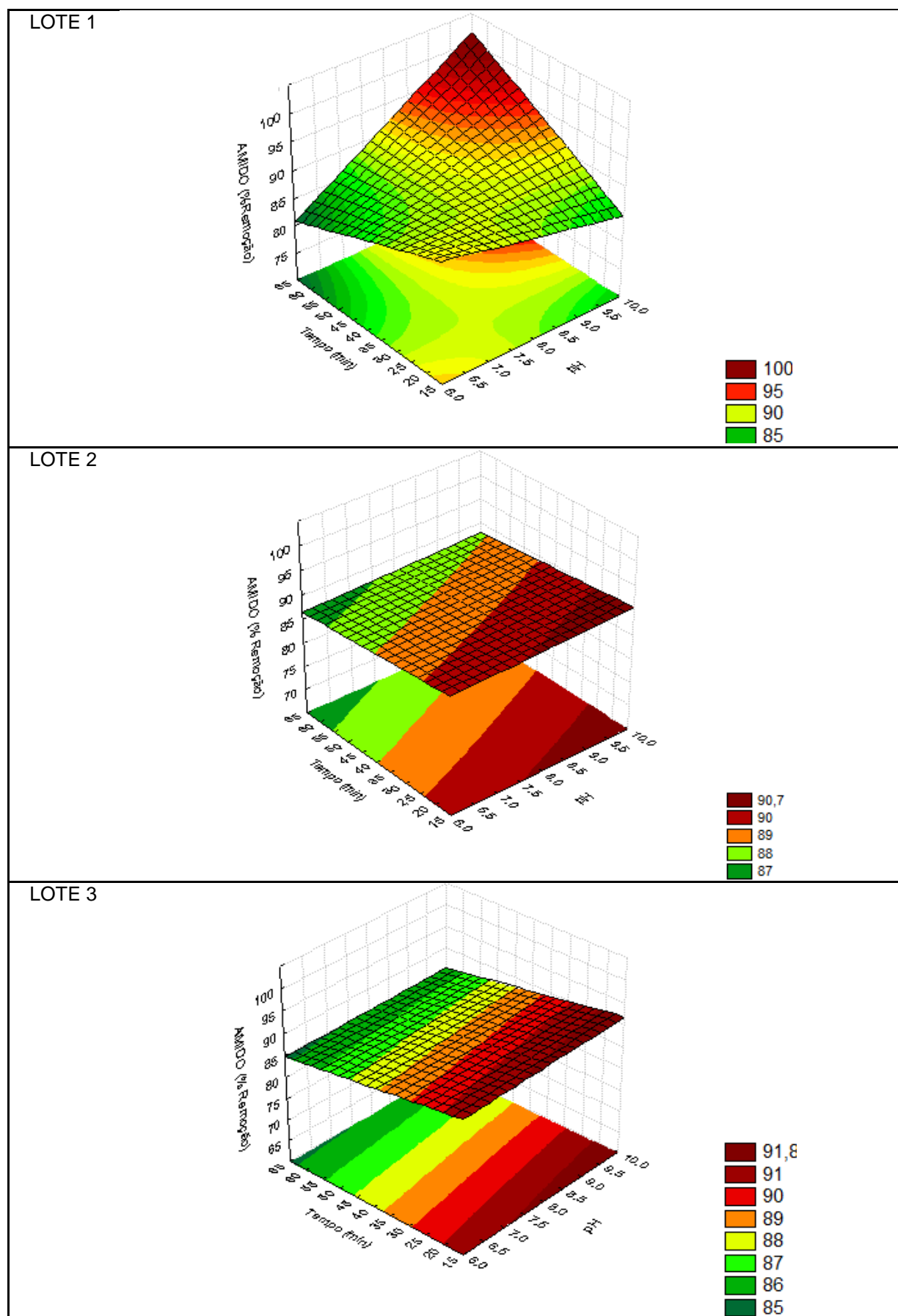


FIGURA 17 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

Observando-se as tendências dos gráficos na FIGURA 17, verifica-se comportamento semelhante entre os lotes 2 e 3. Nestes lotes, novamente, o efeito do pH não foi significativo e o menor tempo de reação correspondeu aos maiores percentuais de remoção de amido.

O fato do menor tempo de reação remover maiores percentuais de amido confunde a interpretação dos resultados nos lotes 2 e 3. No entanto, o que pode ter acontecido no decorrer dos maiores tempos de reação é que pequenos grânulos de amido tenham se desprendido dos flocos e permaneceram dispersos no caldo. Ao se realizar a análise por método colorimétrico, obviamente, maiores resultados foram obtidos.

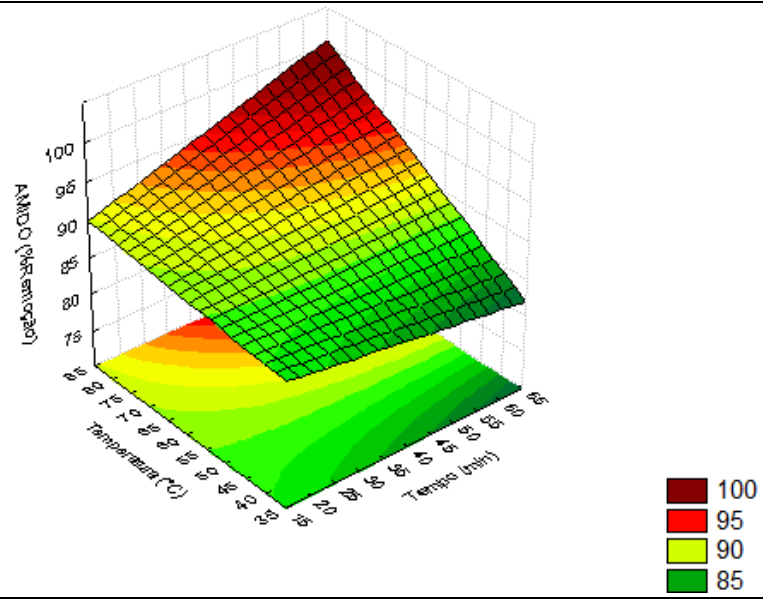
Entretanto, no primeiro lote, o comportamento para estas variáveis foi diferente. Verifica-se existência de interação entre as variáveis, e os melhores resultados para a remoção de amido estão concentrados na região das extremidades. Aproximadamente, o tempo mínimo é de 45 minutos e o pH 8,5.

Na FIGURA 18, comparando-se o tempo e temperatura de reação, é reafirmado que os níveis de temperatura mais altos removem maior percentual de amido. No primeiro lote, a temperatura mínima de 70°C deve estar associada ao tempo mínimo de 45 minutos para se obter os menores teores de amido no caldo clarificado.

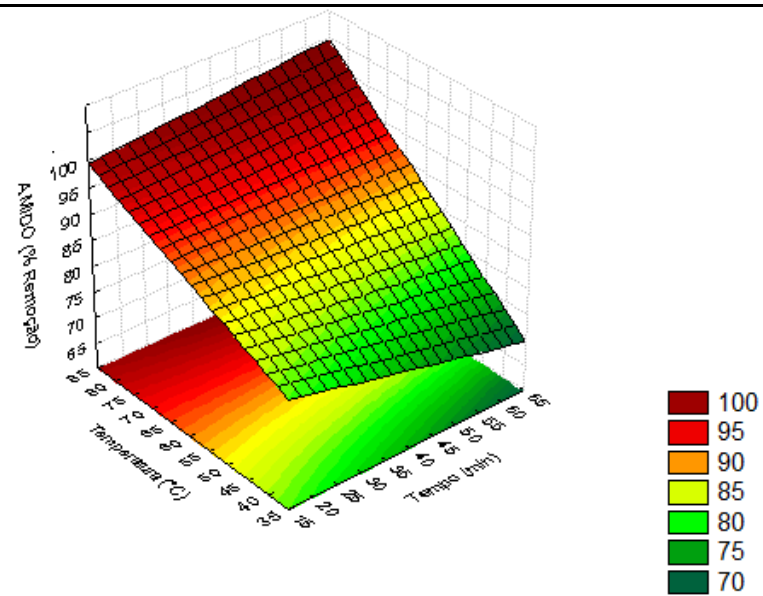
Os efeitos do tempo e temperatura nos lotes 2 e 3 foram semelhantes e observa-se que as maiores taxas de remoção do amido são obtidas a partir da temperatura de 70°C não dependendo do tempo de reação.

Os níveis mínimos, das variáveis independentes, estudadas neste trabalho na clarificação do caldo de cana, e que melhor representam a remoção de amido, comuns aos três lotes, inclui temperatura de 75°C, tempo 45 minutos e pH 8,5.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

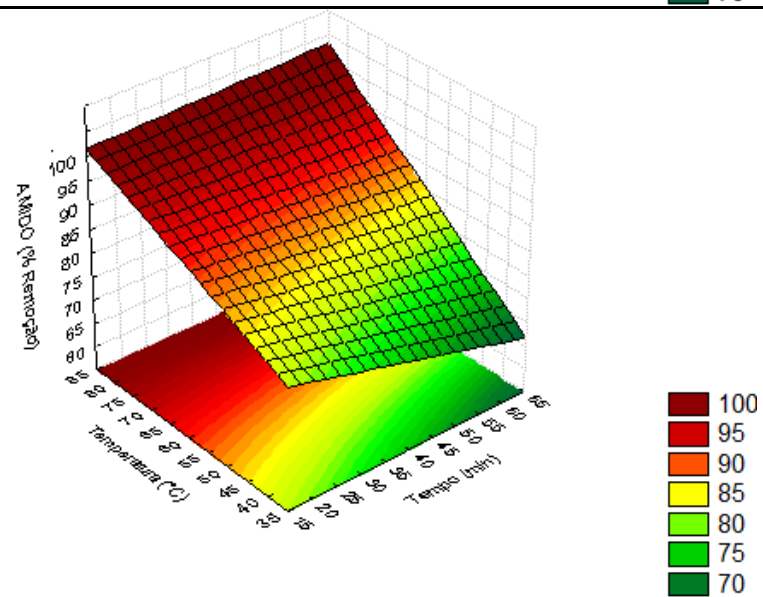


FIGURA 18 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE AMIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DE FOSFATO

Os valores médios do teor de fosfato, expresso em pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), que permaneceram nos caldos após o processo de clarificação, e os correspondentes percentuais de remoção deste componente estão apresentados na TABELA 14.

TABELA 14 - VALORES MÉDIOS DE FOSFATO E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Fosfato (%mg/SST)	Remoção (%)	Fosfato (%mg/SST)	Remoção (%)	Fosfato (%mg/SST)	Remoção (%)
1 (6,5-20-40)	109,99 ± 3,67	74,4 ± 0,85 <sup>g</sup>	46,76 ± 2,85	81,83 ± 1,11 <sup>e</sup>	39,53 ± 1,23	64,17 ± 1,23 <sup>e</sup>
2 (9,5-20-40)	46,55 ± 0,45	89,20 ± 0,10 <sup>c</sup>	30,70 ± 0,32	88,07 ± 0,12 <sup>ab</sup>	30,72 ± 0,28	72,1 ± 0,26 <sup>cd</sup>
3 (6,5-60-40)	77,73 ± 1,59	81,96 ± 0,37 <sup>f</sup>	50,67 ± 0,84	80,32 ± 0,32 <sup>f</sup>	40,97 ± 1,19	62,86 ± 1,08 <sup>e</sup>
4 (9,5-60-40)	62,33 ± 3,28	85,54 ± 0,76 <sup>e</sup>	44,04 ± 1,49	82,89 ± 0,58 <sup>e</sup>	31,99 ± 2,82	71,00 ± 2,55 <sup>cd</sup>
5 (6,5-20-80)	36,74 ± 0,88	91,48 ± 0,20 <sup>ab</sup>	27,67 ± 1,31	89,25 ± 0,51 <sup>a</sup>	24,98 ± 0,65	77,35 ± 0,59 <sup>ab</sup>
6 (9,5-20-80)	42,16 ± 2,13	90,22 ± 0,49 <sup>b</sup>	31,38 ± 0,88	87,81 ± 0,34 <sup>b</sup>	22,30 ± 0,74	79,78 ± 0,67 <sup>a</sup>
7 (6,5-60-80)	32,37 ± 1,55	92,49 ± 0,36 <sup>a</sup>	31,37 ± 1,08	87,81 ± 0,42 <sup>b</sup>	22,11 ± 0,01	79,96 ± 0,01 <sup>a</sup>
8 (9,5-60-80)	53,38 ± 4,16	87,61 ± 0,97 <sup>d</sup>	32,24 ± 0,88	87,47 ± 0,34 <sup>bc</sup>	25,24 ± 2,17	77,12 ± 1,97 <sup>ab</sup>
9 (8,0-40-60)	44,76 ± 2,33	89,61 ± 0,54 <sup>c</sup>	36,61 ± 1,07	85,78 ± 0,42 <sup>d</sup>	30,01 ± 0,81	72,80 ± 0,74 <sup>c</sup>
10 (8,0-40-60)	46,08 ± 0,37	89,31 ± 0,09 <sup>c</sup>	35,85 ± 0,68	86,07 ± 0,26 <sup>cd</sup>	28,15 ± 2,04	74,49 ± 1,85 <sup>bc</sup>
11 (8,0-40-60)	43,88 ± 1,47	89,82 ± 0,34 <sup>bc</sup>	35,99 ± 0,69	86,02 ± 0,27 <sup>d</sup>	34,66 ± 2,30	68,58 ± 2,08 <sup>d</sup>

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

A ANOVA do percentual de remoção de fosfato indica diferenças significativas entre os tratamentos ( $p < 5\%$ ). No lote 1, a menor remoção de fosfato, ocorreu no tratamento 1, com 74,4% de remoção. Enquanto que, nos lotes 2 e 3, o tratamento 3 apresentou a menor resposta, 80,32 e 62,86%, respectivamente. A maior remoção, para o lote 1 e 2, ocorreu no tratamento 7 (92,49%) e 5 (91,48%), respectivamente. No lote 3, as melhores respostas foram evidenciadas nos tratamentos 6 (79,78%) e 7 (79,96%).

O percentual de remoção de fosfato inorgânico, neste trabalho, foi inferior, em todos os tratamentos e lotes, que o obtido por Aoki (1987) e Moodley *et. al* (2003) com 97 e 100%, respectivamente, de remoção.

De maneira geral, as maiores percentagens de remoção de fosfato foram obtidas nos caldos do lote 1, seguido dos lotes 2 e 3. Uma das causas desta maior remoção pode estar relacionada com os constituintes do caldo *in natura*. Dentre eles, o próprio fosfato, pois, observou-se que as maiores proporções de fosfato inorgânico foram removidas nos caldos que apresentaram menor valor deste componente, antes do processamento. A influência das variáveis pH, tempo e temperatura na remoção de fosfato na clarificação do caldo de cana por carbonatação, estão apresentadas na análise de superfície de resposta, a seguir.

#### 4.7.1 Superfície de resposta para a remoção de fosfato

A TABELA 15, apresenta a análise de variância, a estimativa dos efeitos e os coeficientes de regressão dos modelos de superfície de resposta para a remoção de fosfato dos três lotes de experimentos.

Os coeficientes de determinação ajustados, nos três lotes são superiores a 70%, ou seja, os modelos são capazes de explicar grande variabilidade dos dados. No entanto, para o lote 1, o modelo apresentou falta de ajuste significativo, não sendo adequado para representar os dados deste lote.

Segundo a ANOVA e a estimativa dos efeitos, todos os fatores, com exceção do tempo, no lote 1, tiveram efeito significativo sobre os percentuais de remoção de fosfato dos lotes 1 e 2. Porém, no lote 3 apenas a temperatura teve efeito significativo.

O fato de somente a temperatura ter efeito significativo no terceiro lote pode ser por interferência de impurezas, presentes no caldo, na precipitação do fosfato de cálcio, que leva a remoção do fosfato. Entre estes, a disponibilidade de íons fosfato e a presença de ácidos orgânicos no caldo (inibem a precipitação) (GREENWOOD; RAINEY; DOHERTY, 2007). Além disso, os íons  $Mg^{2+}$  afetam o sistema de precipitação do fosfato de cálcio por estabilizar a primeira etapa da reação e, inibir a

cristalização da apatita, na segunda etapa, composto mais estável, que permite a remoção do fosfato inorgânico do caldo de cana-de-açúcar (JOURANI, BOUNAHMIDI, 1995).

TABELA 15 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE FOSFATO

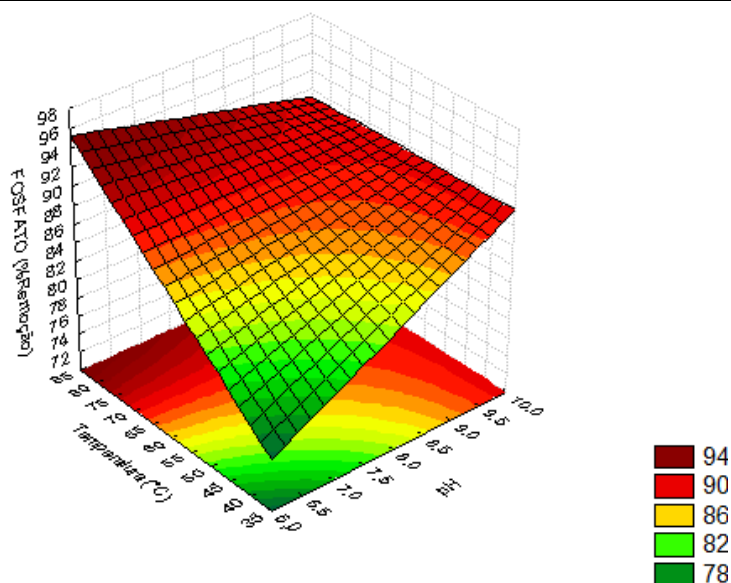
	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	18,49	1	18,49	281,82	0,0035*	3,04*	13,344*
	Tempo (2)	0,62	1	0,62	9,52	0,0910	0,56	1,360*
	Temperatura (3)	117,20	1	117,20	1786,64	0,0006*	7,66*	1,575*
	1 x 2	27,23	1	27,23	415,14	0,0024*	-3,69*	-0,156*
	1 x 3	74,58	1	74,58	1136,93	0,0009*	-6,11*	-0,165*
	2 x 3	3,66	1	3,66	55,82	0,0174*	-1,35*	-0,014*
	1 x 2 x 3	7,08	1	7,08	107,99	0,0091*	1,88*	0,002*
	Falta de ajuste	19,09	1	19,09	291,04	0,0034*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,13	2	0,07			87,43*	-35,43*
	Total SQ	268,10	10					
$R^2 = 0,9283$					$R^2_{aj} = 0,7609$			
LOTE 2	pH (1)	6,19	1	6,19	256,07	0,004*	1,76*	6,045*
	Tempo (2)	8,97	1	8,97	371,26	0,003*	-2,12*	0,417*
	Temperatura (3)	46,24	1	46,24	1913,38	0,001*	4,81*	0,730*
	1 x 2	0,82	1	0,82	33,80	0,028*	-0,64*	-0,070*
	1 x 3	14,04	1	14,04	580,98	0,002*	-2,65*	-0,084*
	2 x 3	3,03	1	3,03	125,38	0,008*	1,23*	-0,006*
	1 x 2 x 3	2,84	1	2,84	117,50	0,008*	1,19*	0,001*
	Falta de ajuste	0,16	1	0,16	6,78	0,121	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,05	2	0,02			85,76*	35,99*
	Total SQ	82,33	10					
$R^2 = 0,9974$					$R^2_{aj} = 0,9914$			
LOTE 3	pH (1)	30,84	1	30,84	3,33	0,209	3,93	3,587
	Tempo (2)	0,79	1	0,79	0,09	0,798	-0,63	-0,432
	Temperatura (3)	242,37	1	242,37	26,19	0,036*	11,01*	0,435
	1 x 2	3,27	1	3,27	0,35	0,612	-1,28	0,046
	1 x 3	34,15	1	34,15	3,69	0,195	-4,13	-0,024
	2 x 3	0,72	1	0,72	0,08	0,806	0,60	0,010
	1 x 2 x 3	3,67	1	3,67	0,40	0,593	-1,35	-0,001
	Falta de ajuste	2,61	1	2,61	0,28	0,649	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	18,51	2	9,25			72,75*	29,97
	Total SQ	336,93	10					
$R^2 = 0,9373$					$R^2_{aj} = 0,7911$			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

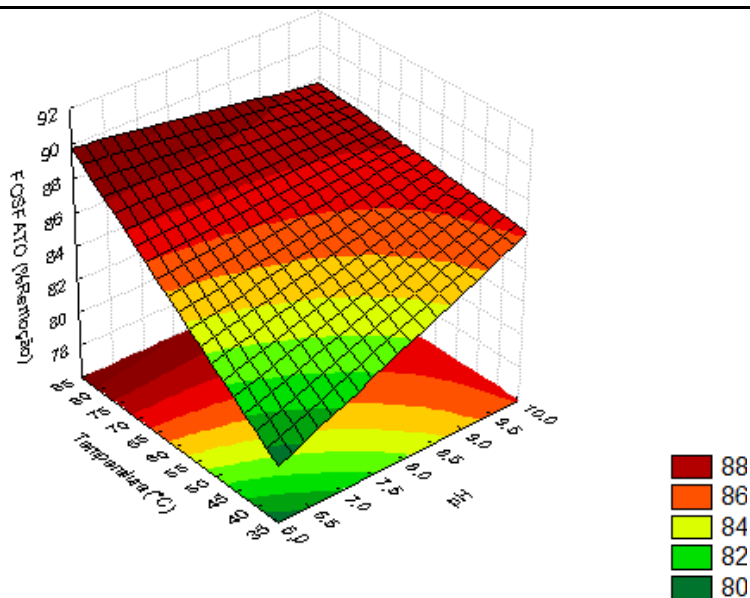
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

A visualização dos efeitos do pH e temperatura, estão apresentados nos gráficos de superfície de resposta para a remoção de fosfato na FIGURA 19.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

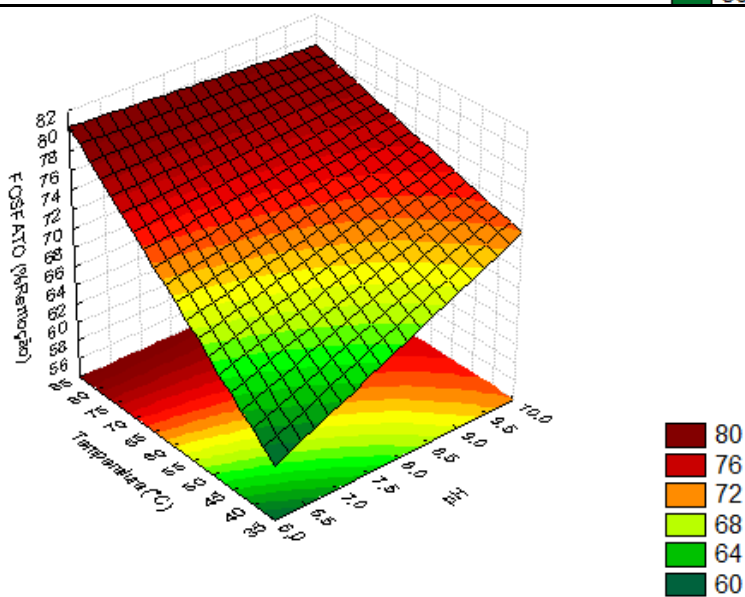


FIGURA 19 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE FOSFATO EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS



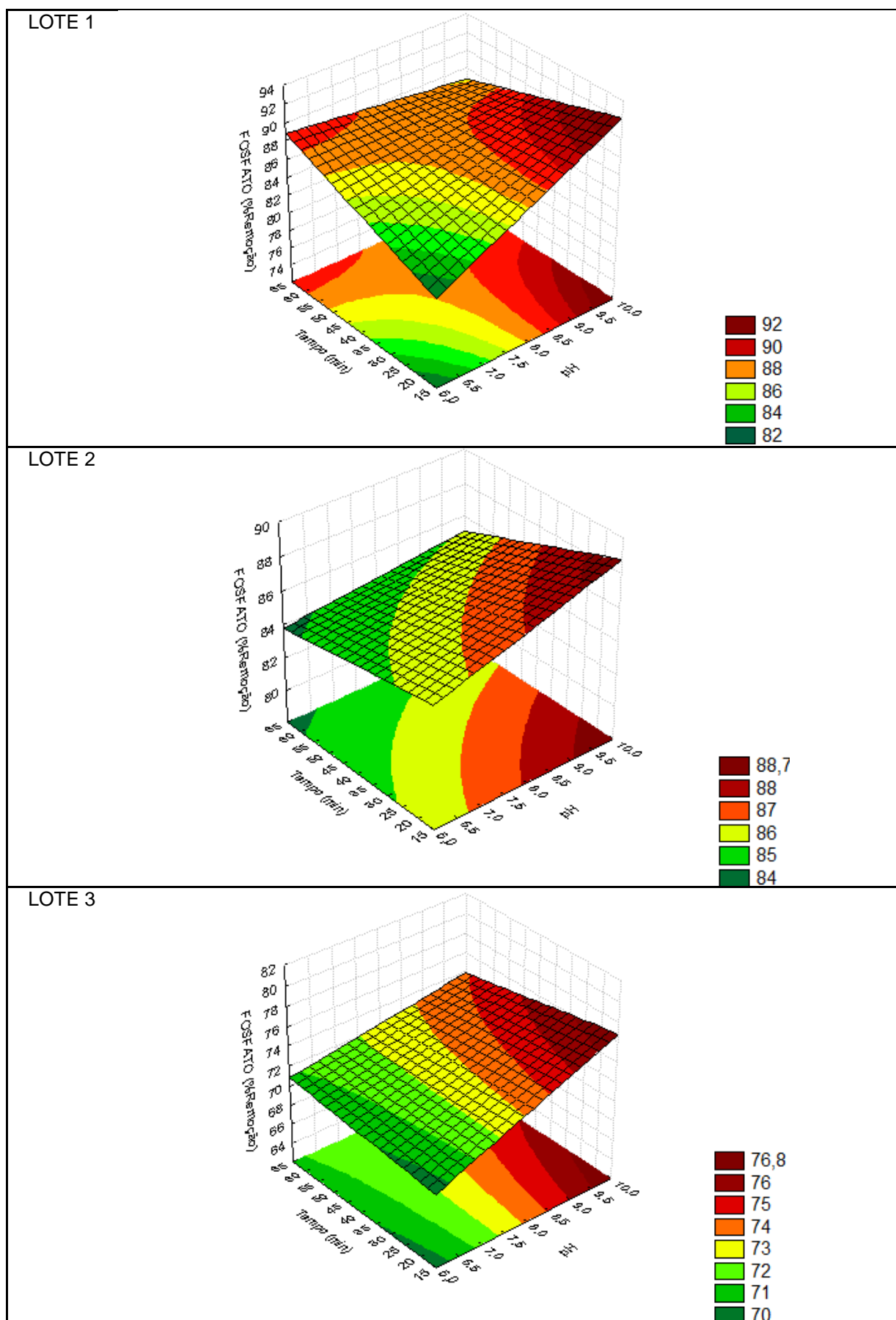
De maneira geral, o comportamento para a remoção de fosfato, nos três lotes, considerando o efeito do pH e da temperatura foi semelhante. Percebe-se que até a temperatura, aproximada, de 75°C o percentual de remoção de fosfato aumenta com o aumento do pH e da temperatura. A partir desta temperatura, independente do pH são obtidas as maiores taxas de remoção de fosfato, confirmando-se o que a estimativa dos efeitos já apresentou, o efeito da temperatura se sobressai em relação ao pH.

O efeito da temperatura em remover maior ou menor percentual de fosfato, está relacionado à cinética da reação de formação do precipitado que remove o fosfato do caldo e de sua solubilidade. Possivelmente, nos níveis de temperatura estudados, a precipitação foi favorecida em temperaturas mais altas, e paralelamente, a solubilidade do precipitado foi reduzida, permitindo a maior remoção desta impureza.

Na FIGURA 20, encontram-se os gráficos de superfície de resposta do efeito do pH e tempo de reação sobre a remoção de fosfato. Apesar de os lotes, em alguns níveis, terem apresentado tendências diferentes, os maiores percentuais de remoção de fosfato, foram obtidos na mesma região de pH e tempo, nos três lotes. Maiores valores de pH em menores tempos de reação, removeram as maiores percentagens de fosfato.

O fato de o maior tempo de reação responder em resultados mais baixos, para a remoção de fosfato, pode estar relacionado com a solubilidade do precipitado. Pois, a precipitação destes componentes ocorre ao ser efetuado o ajuste do pH, antes do início da adição do CO<sub>2</sub>. No decorrer da carbonatação, o gás compete e reage com a cal, dificultando a formação dos precipitados de fosfato, e com a turbulência do meio, parte destes pode ser solubilizada, e conseqüentemente, menor teor de fosfato removido.

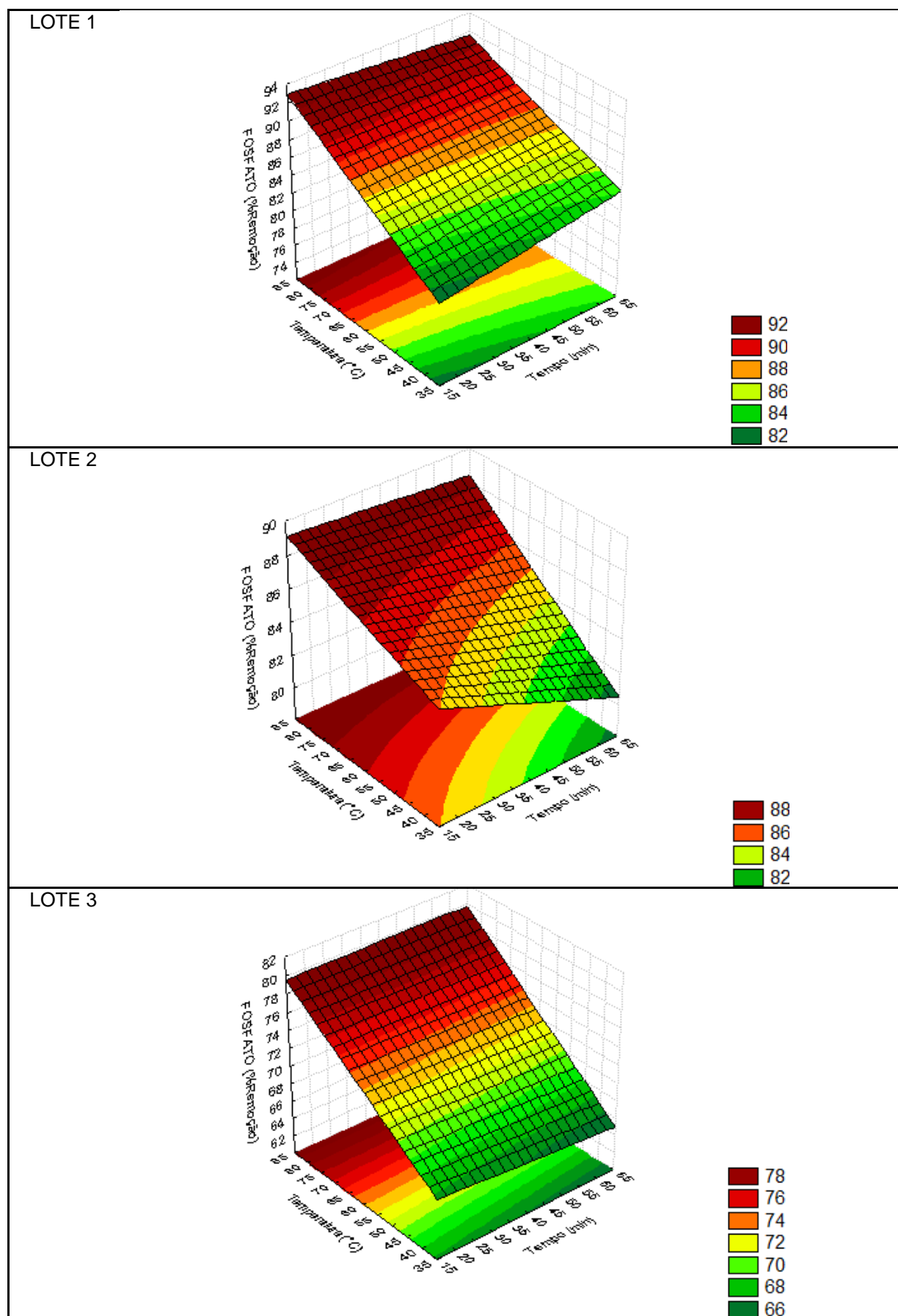
Em contra partida, ao se trabalhar em condições de pH mais alto, maior percentual de remoção de fosfato é obtido, pois, volume maior de cal é adicionado antes da carbonatação, permitindo a precipitação dos íons fosfatos.



O comportamento das respostas de remoção de fosfato pode ser visualizado nos gráficos da FIGURA 21. Os lotes 1 e 3, praticamente, não apresentaram interação entre as variáveis, tempo e temperatura, verificado pela ausência de curvatura da superfície de resposta. Nestes lotes o efeito do tempo de reação não é percebido, ou seja, a temperatura conduz as diferenças de remoção de fosfato independente do tempo de reação.

O lote 2, com comportamento diferenciado dos demais, apresentou interação entre as variáveis, tempo e temperatura, na remoção de fosfato. À medida que a temperatura aumenta e o tempo de reação é reduzido, são obtidas as maiores taxas de remoção de fosfato.

A condição mínima de pH, tempo e temperatura, que satisfaz as melhores respostas, para a remoção de fosfato, nos três lotes de caldo de cana-de-açúcar estudados é, respectivamente, 9,0, 20 minutos e 75°C. Segundo os gráficos de superfície de resposta, esta condição é capaz de remover de 76 a 92% de fosfato inorgânico presente no caldo *in natura*, de acordo com os lotes de caldo de cana-de-açúcar estudados.



#### 4.8 DETERMINAÇÃO DE COR ICUMSA

Os valores médios de cor ICUMSA dos caldos clarificados, e os respectivos percentuais de remoção de cor em relação ao caldo *in natura*, estão apresentados na TABELA 16.

TABELA 16 - VALORES MÉDIOS DE COR ICUMSA E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Cor ICUMSA	Remoção (%)	Cor ICUMSA	Remoção (%)	Cor ICUMSA	Remoção (%)
1 (6,5-20-40)	7200	77,05 ± 0,84 <sup>f</sup>	8667	81,65 ± 0,24 <sup>e</sup>	9467	80,41 ± 0,78 <sup>e</sup>
2 (9,5-20-40)	4333	86,18 ± 0,18 <sup>c</sup>	5633	88,07 ± 0,12 <sup>c</sup>	4300	91,10 ± 0,21 <sup>b</sup>
3 (6,5-60-40)	6500	79,28 ± 0,32 <sup>e</sup>	7633	83,84 ± 0,53 <sup>d</sup>	7433	84,62 ± 0,67 <sup>d</sup>
4 (9,5-60-40)	4067	87,04 ± 0,18 <sup>bc</sup>	4867	89,70 ± 0,12 <sup>b</sup>	4100	91,52 ± 0,21 <sup>ab</sup>
5 (6,5-20-80)	5267	83,21 ± 0,18 <sup>d</sup>	7667	83,77 ± 0,12 <sup>d</sup>	7600	84,28 ± 0,21 <sup>d</sup>
6 (9,5-20-80)	6467	79,38 ± 0,18 <sup>e</sup>	4433	90,61 ± 0,24 <sup>a</sup>	3600	92,55 ± 0,21 <sup>a</sup>
7 (6,5-60-80)	5333	83,00 ± 0,18 <sup>d</sup>	8467	82,07 ± 0,32 <sup>e</sup>	7167	85,17 ± 0,32 <sup>d</sup>
8 (9,5-60-80)	11667	62,81 ± 0,46 <sup>g</sup>	4875	89,68 ± 0,26 <sup>b</sup>	4567	90,55 ± 0,24 <sup>b</sup>
9 (8,0-40-60)	3667	88,31 ± 0,18 <sup>a</sup>	4833	89,77 ± 0,12 <sup>b</sup>	5100	89,45 ± 0,21 <sup>c</sup>
10 (8,0-40-60)	3833	87,78 ± 0,18 <sup>ab</sup>	5600	88,14 ± 0,21 <sup>c</sup>	5367	88,90 ± 0,24 <sup>c</sup>
11 (8,0-40-60)	4300	86,29 ± 0,64 <sup>c</sup>	4900	89,63 ± 0,00 <sup>b</sup>	5267	89,10 ± 0,12 <sup>c</sup>

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

A comparação entre os valores médios de cor ICUMSA dos caldos clarificados indica a existência de diferenças significativas entre os tratamentos, ao nível de 5% de significância. O maior percentual de remoção de cor, no lote 1, aproximadamente 88%, ocorreu no tratamento 9, enquanto que nos lotes 2 e 3, o tratamento 6 respondeu melhor com, aproximadamente, 91% e 93% de remoção de cor, respectivamente. Nos estudos de carbonatação do caldo de cana de Aoki (1987) e Moodley *et. al* (2003) taxas menores de remoção de cor foram obtidas. No primeiro estudo, o máximo de remoção foi de 37% no segundo, uma faixa entre 40 e 50% de cor foi removida. O processo de carbonatação, de acordo com Li, Cai e Guo (1996) é muito eficiente na remoção de cor e pode proporcionar açúcares com até 50% menos cor que o processo tradicional de sulfitação.

## 4.8.1 Superfície de resposta para remoção de cor ICUMSA

Na TABELA 17 estão apresentadas as análises de variâncias, dos modelos lineares de superfície de resposta para a remoção de cor dos três lotes.

TABELA 17 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE COR ICUMSA

	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	6,34	1	6,34	5,78	0,138	-1,78	5,101
	Tempo (2)	23,49	1	23,49	21,44	0,044*	-3,43*	-0,620
	Temperatura (3)	55,90	1	55,90	51,03	0,019*	-5,29*	0,481
	1 x 2	39,37	1	39,37	35,94	0,027*	-4,44*	0,113
	1 x 3	209,24	1	209,24	191,01	0,005*	-10,23*	-0,046
	2 x 3	49,36	1	49,36	45,06	0,021*	-4,97*	0,019
	1 x 2 x 3	28,07	1	28,07	25,62	0,037*	-3,75*	-0,003*
	Falta de ajuste	129,96	1	129,96	118,64	0,008*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	2,19	2	1,10			81,84*	-37,49*
	Total SQ	543,93	10					
$R^2 = 0,7570$						$R^2_{aj} = 0,1901$		
LOTE 2	pH (1)	89,305	1	89,305	110,46	0,009*	6,68*	2,3142
	Tempo (2)	0,175	1	0,175	0,22	0,688	0,30	0,2540
	Temperatura (3)	1,034	1	1,034	1,28	0,376	0,72	0,1143
	1 x 2	0,005	1	0,005	0,01	0,946	0,05	-0,0157
	1 x 3	0,589	1	0,589	0,73	0,483	0,54	-0,0020
	2 x 3	5,184	1	5,184	6,41	0,127	-1,61	-0,0042
	1 x 2 x 3	0,219	1	0,219	0,27	0,655	0,33	0,0003
	Falta de ajuste	19,695	1	19,695	24,36	0,039*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	1,617	2	0,808			86,99*	62,27*
	Total SQ	117,821	10					
$R^2 = 0,8191$						$R^2_{aj} = 0,3970$		
LOTE 3	pH (1)	122,00	1	122,00	1570,48	0,0006*	7,81*	5,1494*
	Tempo (2)	1,55	1	1,55	19,91	0,0467*	0,88*	0,4420*
	Temperatura (3)	3,00	1	3,00	38,58	0,0250*	1,22*	0,2930*
	1 x 2	5,59	1	5,59	72,01	0,0136*	-1,67*	-0,0391
	1 x 3	1,93	1	1,93	24,86	0,0379*	-0,98*	-0,0239
	2 x 3	4,10	1	4,10	52,72	0,0184*	-1,43*	-0,0033
	1 x 2 x 3	0,10	1	0,10	1,29	0,3733	0,22*	0,0002
	Falta de ajuste	5,75	1	5,75	74,03	0,0132	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,16	2	0,08			87,97*	39,76*
	Total SQ	144,17	10					
$R^2 = 0,9590$						$R^2_{aj} = 0,8634$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,  
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Conforme a ANOVA, todos os modelos para a remoção de cor apresentaram bons coeficientes de determinação, superiores a 75%, no entanto, nos dois primeiros lotes, os coeficientes de determinação ajustados foram baixos (0,1901 e 0,3970) e, portanto, estes modelos são capazes de explicar apenas pequena variabilidade dos dados. Além disso, nestes dois lotes a falta de ajuste dos modelos foi significativa, ou seja, este modelo não representa satisfatoriamente os dados destes lotes.

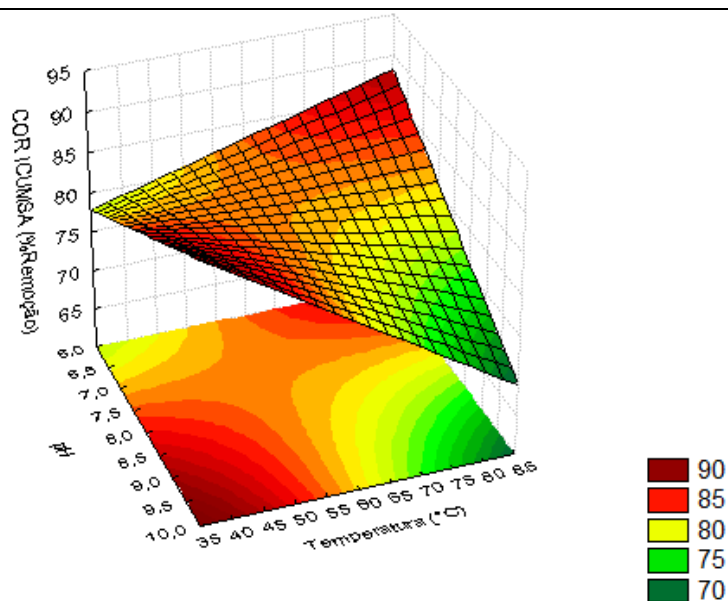
Já o modelo, dos dados do lote três, foi satisfatório, com coeficiente de determinação de 0,8634 é capaz de explicar 86% da variabilidade dos resultados e não apresentou falta de ajuste significativo.

Os fatores de maior significância, sobre a remoção de cor, diferiram entre os lotes. No lote 1, o maior efeito foi o da interação entre o pH e a temperatura. No entanto, nos outros dois lotes o pH foi mais efetivo. Com exceção do lote 2, nos outros lotes, observa-se que os fatores e suas interações influenciaram significativamente, na resposta de remoção de cor.

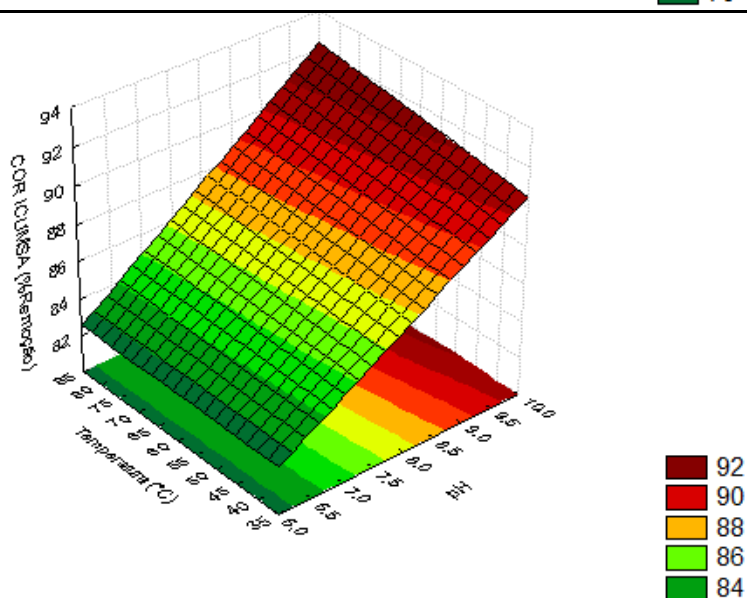
A remoção de cor do caldo de cana-de-açúcar está associada com a precipitação de colóides, macromoléculas, incluindo amido, dextrana e proteínas (ARMAS *et. al*, 1999). Para que se consiga a precipitação destas impurezas de maneira a contribuir na remoção de cor, as variáveis do processo de clarificação são alteradas.

A seguir, nos gráficos da FIGURA 22, estão apresentadas as superfícies de resposta de remoção de cor frente aos efeitos de pH e temperatura no processo carbonatação do caldo de cana-de-açúcar nos três lotes estudados.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

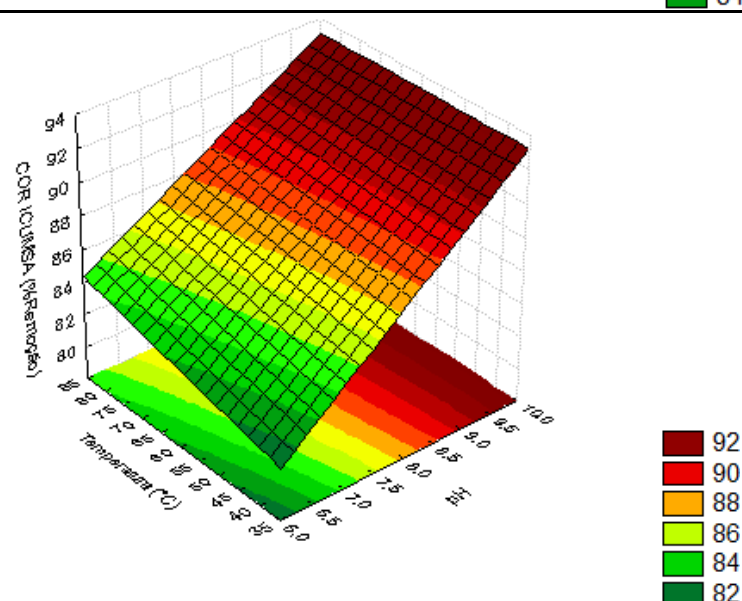


FIGURA 22 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS



As características das superfícies de resposta demonstram efeitos diferenciados do pH e temperatura, sobre a remoção de cor ICUMSA, entre o primeiro lote e os outros dois. Estes apresentaram comportamento semelhante.

No primeiro lote, em pH da reação superior a 8 e temperatura inferior a 50°C, levam aos maiores percentuais de remoção de cor ICUMSA. Isto também é verificado nas regiões que compreendem pH inferior a 7 e temperatura superior a 65°C. Observa-se nas condições em pH maior que 8,5 e temperatura superior a 70°C obteve-se a menor remoção de cor. Nestas condições, possivelmente, tenha ocorrido formação de cor devido à degradação alcalina dos açúcares redutores, e desta forma, a remoção de cor é desfavorecida.

Nos lotes 2 e 3, as melhores condições para remover a cor ICUMSA, estão situadas em valores de pH mais altos, superior a 9, independente da temperatura de trabalho. Para estes caldos, o efeito de degradação dos açúcares redutores não foi percebido. Os menores teores de açúcares redutores, nestes caldos, de acordo com o observado na TABELA 5, podem não ter desencadeado reações que levam a obtenção de produtos coloridos, ou, estes se formaram em proporções insuficientes para serem observadas reduções nas taxas de remoção de cor ICUMSA nas condições de pH e temperatura elevados.

Na FIGURA 23 estão apresentados os gráficos de superfície de resposta para a remoção de cor em função do pH e tempo de reação.

No lote 1, o efeito do pH e do tempo é semelhante ao do tempo e temperatura. A carbonatação realizada em pH acima de 8, pode ter duas respostas distintas para a remoção de cor, considerando a variação do tempo de reação. Em tempo inferior a 30 minutos a maior remoção de cor é obtida, porém, o tempo de reação superior a 45 minutos leva aos menores percentuais de remoção de cor. Da mesma maneira que a temperatura favorece a degradação dos açúcares redutores, o tempo também influencia. O maior tempo de exposição dos açúcares redutores às condições de alcalinidade leva a maior degradação de AR e por consequência, compostos coloridos são formados contribuindo para serem obtidos os maiores valores de cor ICUMSA dos caldos clarificados.

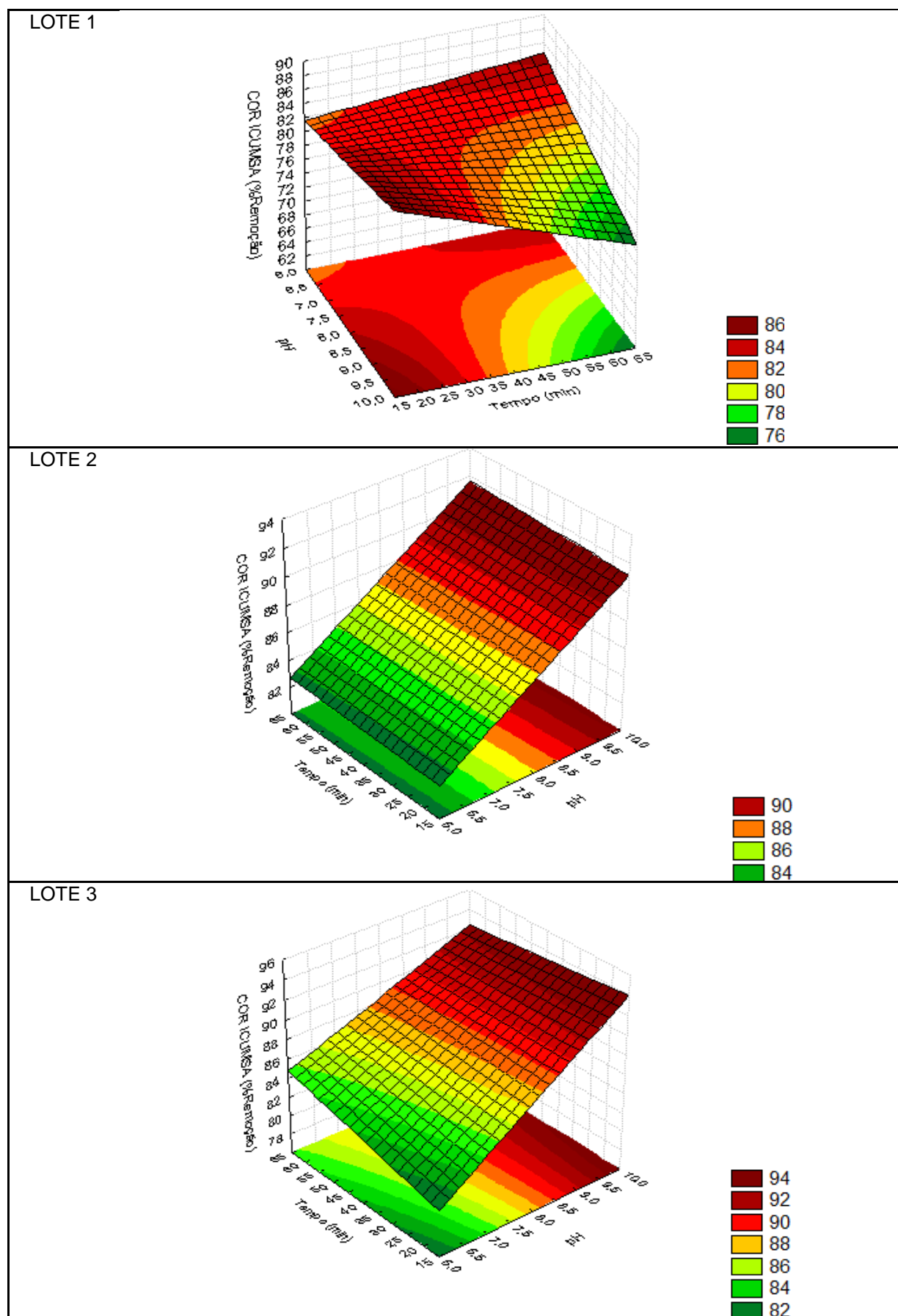


FIGURA 23 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

Nos segundo e terceiro lotes, somente, o pH teve efeito significativo nas respostas de remoção de cor ICUMSA. Ou seja, independente do tempo de reação, nos níveis estudados, os maiores valores de pH contribuíram para a maior remoção de cor ICUMSA do caldo.

Na FIGURA 24 estão apresentados os gráficos de superfície de resposta para remoção de cor considerando o efeito do tempo e da temperatura. Comportamentos distintos, entre os três lotes, são observados para as respostas de remoção de cor ICUMSA.

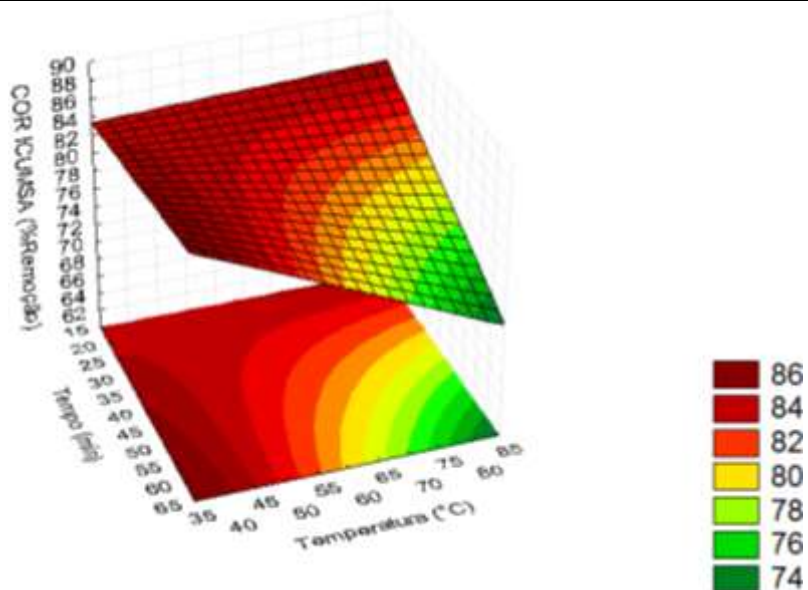
Para o primeiro lote, temperaturas inferiores a 45°C associadas aos maiores tempos de reação levam às maiores taxas de remoção de cor ICUMSA. Enquanto que para se obter rendimento semelhante em temperaturas mais altas, um tempo mínimo de reação é requerido.

No lote 2 duas condições favorecem a remoção de cor ICUMSA. Tempo inferior a 40 minutos associados a temperaturas superiores a 65°C e tempo superior a 50 minutos em temperatura inferior a 55°C. A clarificação realizada em tempo máximo de 55 minutos e temperatura inferior a 65°C remove os menores percentuais de cor ICUMSA.

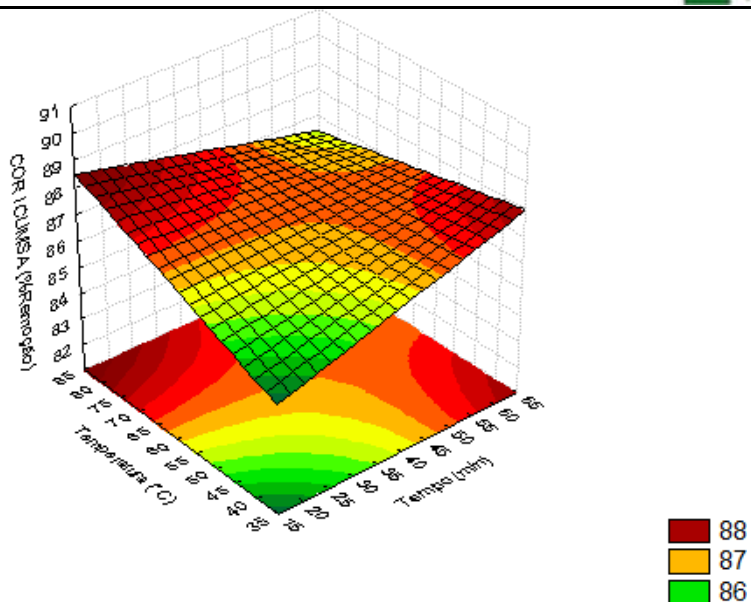
As respostas para máxima remoção de cor ICUMSA, no lote 3, são obtidas a partir de, aproximadamente, 50 minutos de reação e 70°C de temperatura. Estas variáveis tiveram interação significativa neste lote. À medida que se aumenta o tempo e a temperatura de reação, maiores taxas de remoção de cor ICUMSA são obtidas.

Observa-se, que os tratamentos não influenciaram da mesma maneira a remoção de cor ICUMSA nos três lotes. Como no caso na obtenção dos menores percentuais de remoção em pH e temperaturas mais altos. Este efeito foi visualizado somente no primeiro lote, porém, teoricamente, este comportamento seria comum para todos os lotes, em temperaturas e pH mais altos, visto que, estas condições favorecem a degradação de monossacarídeos e o aumento de cor no caldo clarificado. Portanto, na escolha uma condição de trabalho para a carbonatação do caldo de cana, este fato deve ser considerado, de maneira a minimizar os efeitos negativos do processo.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

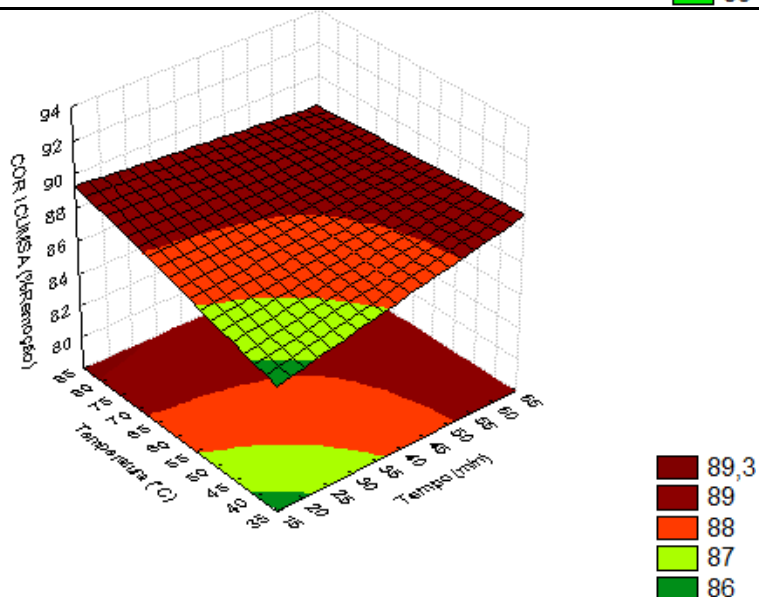


FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE COR ICUMSA EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DE TURBIDEZ

Os resultados de turbidez dos caldos clarificados e o percentual médio de remoção frente aos diferentes tratamentos da carbonatação encontram-se na TABELA 18.

TABELA 18 - VALORES MÉDIOS DE TURBIDEZ E PERCENTUAL DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Turbidez (NTU)	Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Remoção (%)
1 (6,5-20-40)	6,07	92,94 ± 0,01 <sup>g</sup>	4,39	95,24 ± 0,01 <sup>e</sup>	4,15	98,74 ± 0,01 <sup>e</sup>
2 (9,5-20-40)	4,83	94,38 ± 0,03 <sup>f</sup>	4,32	95,31 ± 0,02 <sup>e</sup>	5,06	98,47 ± 0,04 <sup>g</sup>
3 (6,5-60-40)	6,75	92,16 ± 0,01 <sup>h</sup>	9,30	89,91 ± 0,11 <sup>g</sup>	5,06	98,47 ± 0,08 <sup>g</sup>
4 (9,5-60-40)	8,74	89,84 ± 0,01 <sup>i</sup>	10,47	88,65 ± 0,09 <sup>h</sup>	17,49	94,70 ± 0,09 <sup>h</sup>
5 (6,5-20-80)	0,06	99,93 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,05	99,95 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,05	99,98 ± 0,00 <sup>a</sup>
6 (9,5-20-80)	3,72	95,67 ± 0,01 <sup>d</sup>	9,04	90,19 ± 0,06 <sup>f</sup>	2,48	99,25 ± 0,06 <sup>c</sup>
7 (6,5-60-80)	0,09	99,90 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,08	99,91 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,07	99,98 ± 0,05 <sup>a</sup>
8 (9,5-60-80)	0,08	99,90 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,48	99,48 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,08	99,98 ± 0,01 <sup>a</sup>
9 (8,0-40-60)	3,45	95,98 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,55	99,40 ± 0,01 <sup>b</sup>	3,62	98,90 ± 0,02 <sup>d</sup>
10 (8,0-40-60)	2,53	97,05 ± 0,07 <sup>b</sup>	2,92	96,83 ± 0,01 <sup>d</sup>	1,08	99,67 ± 0,01 <sup>b</sup>
11 (8,0-40-60)	3,94	95,41 ± 0,03 <sup>e</sup>	1,74	98,11 ± 0,03 <sup>c</sup>	4,30	98,70 ± 0,03 <sup>f</sup>

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

A comparação entre os percentuais médios de remoção de turbidez para os diferentes tratamentos evidencia diferença estatística significativa entre eles, ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ). Isto demonstra que ao menos uma das variáveis (pH, tempo e temperatura) da carbonatação alteram significativamente o rendimento do processo.

Observa-se que a carbonatação é eficiente na remoção dos materiais que se encontram em suspensão no caldo de cana-de-açúcar, pois, os índices mínimos, aproximados, de redução de turbidez foram de, 80%, 89% e 95% para os lotes 1, 2 e 3, respectivamente. Já os máximos valores de remoção de turbidez estão acima de 99%, para os três lotes. Moodley (2003) também obteve excelente percentual de remoção de turbidez (95%) confirmando que o processo de clarificação do caldo de cana por carbonatação tem grande potencial.

## 4.9.1 Superfície de resposta para remoção de turbidez

A ANOVA, a estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão dos modelos lineares de superfície de resposta para a remoção de turbidez estão apresentados na TABELA 19.

TABELA 19 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA REMOÇÃO DE TURBIDEZ

	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	3,29	1	3,29	4,74	0,161	-1,28	4,35
	Tempo (2)	0,16	1	0,16	0,24	0,675	-0,29	0,60
	Temperatura (3)	85,08	1	85,08	122,80	0,008*	6,52*	0,69
	1 x 2	0,03	1	0,03	0,05	0,849	0,13	-0,10
	1 x 3	1,42	1	1,42	2,06	0,288	-0,84	-0,08
	2 x 3	11,34	1	11,34	16,36	0,056	2,38	-0,01
	1 x 2 x 3	8,05	1	8,05	11,62	0,076	2,01	0,00
	Falta de ajuste	0,69	1	0,69	0,99	0,425	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	1,39	2	0,69			95,74*	58,62*
	Total SQ	111,45	10					
$R^2 = 0,9814$					$R^2_{aj} = 0,9380$			
LOTE 2	pH (1)	16,19	1	16,19	9,83	0,088	-2,85	5,302
	Tempo (2)	0,94	1	0,94	0,57	0,529	-0,69	0,385
	Temperatura (3)	52,08	1	52,08	31,62	0,030*	5,10*	0,873
	1 x 2	7,95	1	7,95	4,83	0,159	1,99	-0,100
	1 x 3	10,13	1	10,13	6,15	0,131	-2,25	-0,126
	2 x 3	56,41	1	56,41	34,25	0,028*	5,31*	-0,011
	1 x 2 x 3	14,20	1	14,20	8,62	0,099	2,66	0,002
	Falta de ajuste	23,55	1	23,55	14,29	0,063	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	3,29	2	1,65			95,73*	62,27*
	Total SQ	184,74	10					
$R^2 = 0,8547$					$R^2_{aj} = 0,5157$			
LOTE 3	pH (1)	2,86	1	2,86	10,81	0,081	-1,20	1,347
	Tempo (2)	1,38	1	1,38	5,21	0,150	-0,83	0,404
	Temperatura (3)	9,70	1	9,70	36,71	0,026*	2,20*	0,167
	1 x 2	0,95	1	0,95	3,60	0,198	-0,69	-0,064
	1 x 3	1,36	1	1,36	5,16	0,151	0,83	-0,021
	2 x 3	2,84	1	2,84	10,74	0,082	1,19	-0,006
	1 x 2 x 3	2,23	1	2,23	8,44	0,101	1,06	0,001
	Falta de ajuste	0,34	1	0,34	1,29	0,373	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,53	2	0,26			98,80*	89,12*
	Total SQ	22,19	10					
$R^2 = 0,9607$					$R^2_{aj} = 0,8692$			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

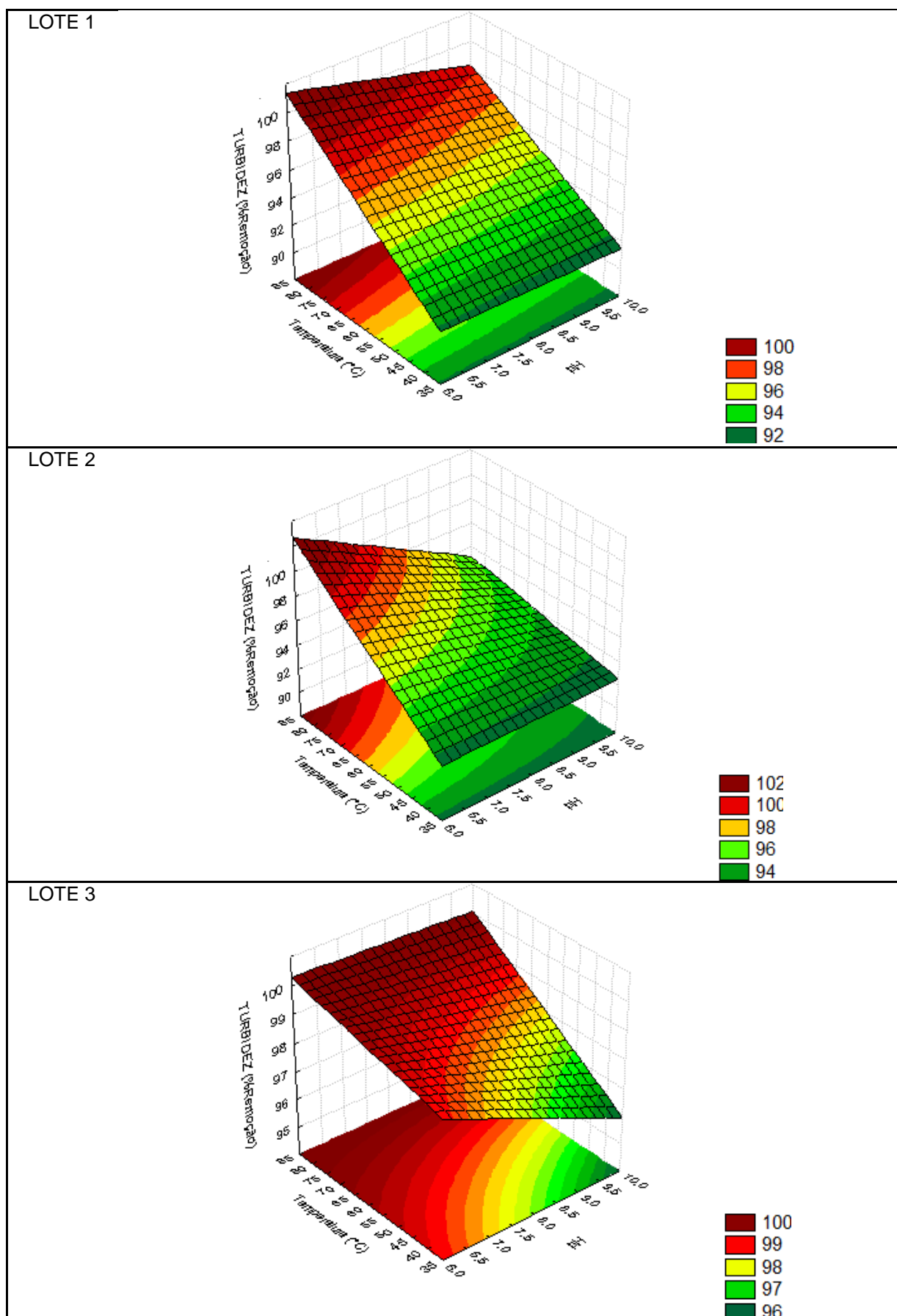
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade

Os resultados da ANOVA indicam que os modelos lineares são capazes de representar os dados de remoção de turbidez dos três lotes, sendo que apenas o coeficiente de determinação ajustado do lote 2 foi baixo (0,51) indicando que apenas 51% da variabilidade dos dados deste lote podem ser explicadas por este modelo. No entanto, em nenhum dos lotes a falta de ajuste do modelo foi significativa.

Ao comparar os percentuais de remoção de turbidez na TABELA 18 com os resultados da ANOVA e estimativa dos efeitos da TABELA 19, observa-se concordância entre os resultados. Pois, os maiores percentuais de remoção de turbidez foram obtidos em tratamentos que possuíam as maiores temperaturas e, tanto a ANOVA quanto a estimativa dos efeitos, apresentaram como maior fator significativo, sobre a capacidade de remover a turbidez, o efeito da temperatura em todos os lotes.

Apesar de que, estatisticamente, apenas a temperatura apresentou efeito significativo em todos os lotes, a estimativa dos efeitos indica que a interação entre o tempo e a temperatura é um dos principais fatores a serem considerados na remoção de turbidez, sendo estatisticamente significativa para o segundo lote.

A seguir, nos gráficos de superfície de resposta estes efeitos podem ser visualizados. Os gráficos da FIGURA 25 comparam o efeito do tempo e da temperatura na remoção de turbidez em cada um dos lotes.





A superfície de resposta para a remoção de turbidez, considerando os efeitos do pH e da temperatura, apresentou diferentes comportamentos para os três lotes de experimentos.

No primeiro lote, quanto maior a temperatura maior a remoção de turbidez e os menores valores do pH contribuem com esta resposta. Verifica-se que para conseguir a melhor remoção de turbidez temperaturas acima de 75°C e pH inferior a 8 são necessários.

No lote 2, de maneira semelhante, temperaturas mais altas conduzem aos melhores resultados. No entanto, o pH máximo é 7,5, inferior ao sugerido no lote 1 e pH superior a este, respondem em menor remoção de turbidez.

A temperatura superior a 75°C, no terceiro lote, leva as maiores remoções de turbidez, independente do pH da reação. Porém, temperaturas a baixo deste valor têm seu efeito associado ao pH da reação. Nesta condição, crescentes valores de pH, correspondem aos menores percentuais de remoção de turbidez.

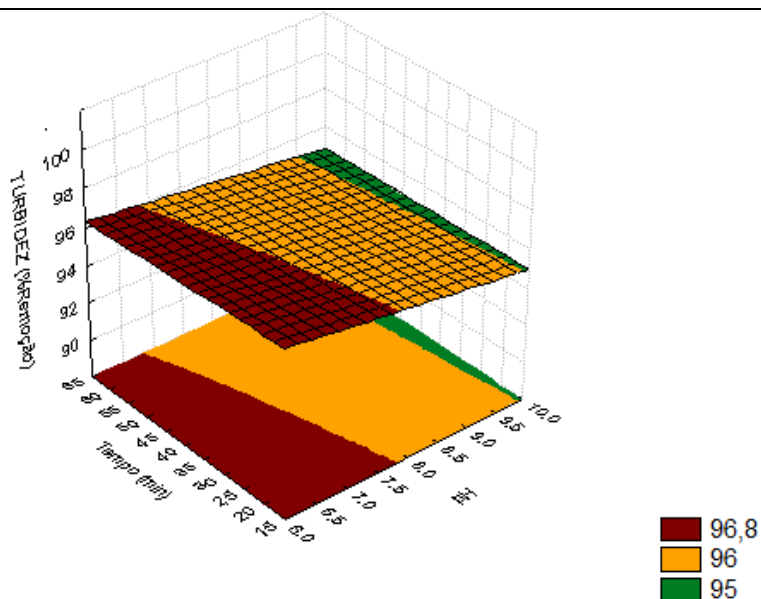
Nos gráficos de superfície de resposta da FIGURA 26, estão associados os efeitos do pH e tempo de reação. De maneira geral, observa-se que menores valores de pH estão relacionados aos maiores percentuais de remoção de turbidez, enquanto o tempo varia o comportamento de lote para lote.

As melhores respostas de remoção de turbidez, para o lote 1, são obtidas em pH inferior a 7,5, independente do tempo de reação. Maiores valores do pH, na reação de carbonatação, decrescem os percentuais de remoção de turbidez e estão sensivelmente, relacionadas ao tempo de reação, observando-se pela leve inclinação das linhas de superfície de resposta.

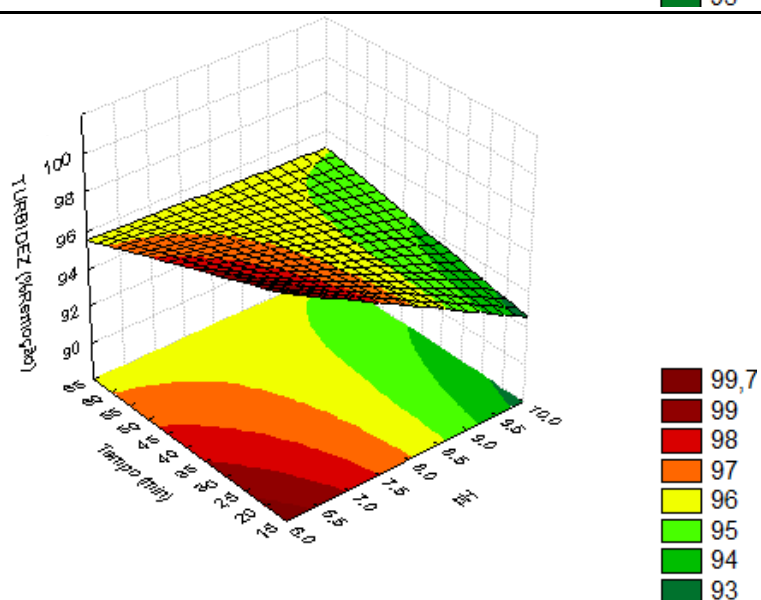
O segundo lote apresentou suas respostas dependendo do pH e tempo de reação. Tempos, inferiores a 60 minutos, associados a valores de pH, menores que 8, convergem no aumento dos percentuais de remoção de turbidez. Enquanto valores de pH, acima de 8, relacionados a decrescentes tempos de reação, conduzem as menores respostas.

O lote 3 indica que a remoção de turbidez diminui com o aumento do pH e tempo de reação. Constata-se que, em tempo de reação de 30 minutos independente do pH da reação 99% da turbidez, presente no caldo de cana-de-açúcar, pode ser removida.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

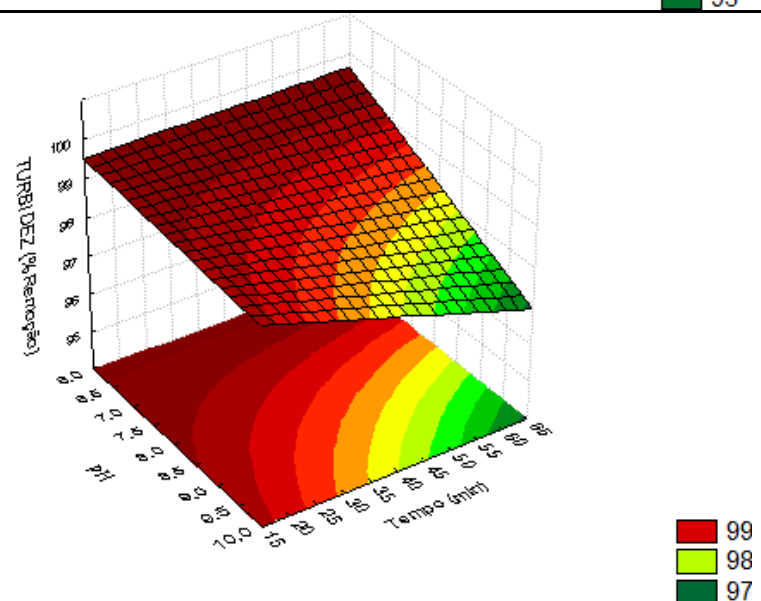


FIGURA 26 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

A avaliação dos efeitos do tempo e da temperatura sobre a remoção de turbidez pode ser visualizada nos gráficos da FIGURA 27.

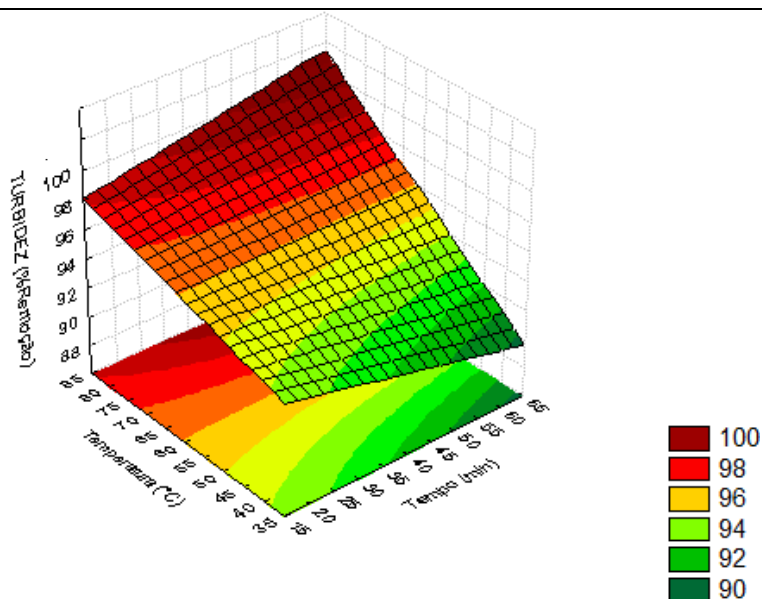
Semelhante ao observado na relação entre a temperatura e o pH, as maiores remoções de turbidez são obtidas em maiores temperaturas. De acordo com o observado neste estudo, temperaturas mais altas têm favorecido a remoção de impurezas, caso do amido e fosfato, que fazem parte do material em suspensão e contribuem para o aumento da turbidez do caldo.

A temperatura, além de atuar diretamente sobre algumas impurezas, como na desnaturação protéica, reduz a viscosidade do meio reacional, proporcionando maior contato das impurezas com os precipitados da carbonatação. Isto pode favorecer a adsorção dos compostos indesejáveis na superfície dos precipitados e a sedimentação de ambos. Conseqüentemente, a redução de turbidez é evidenciada.

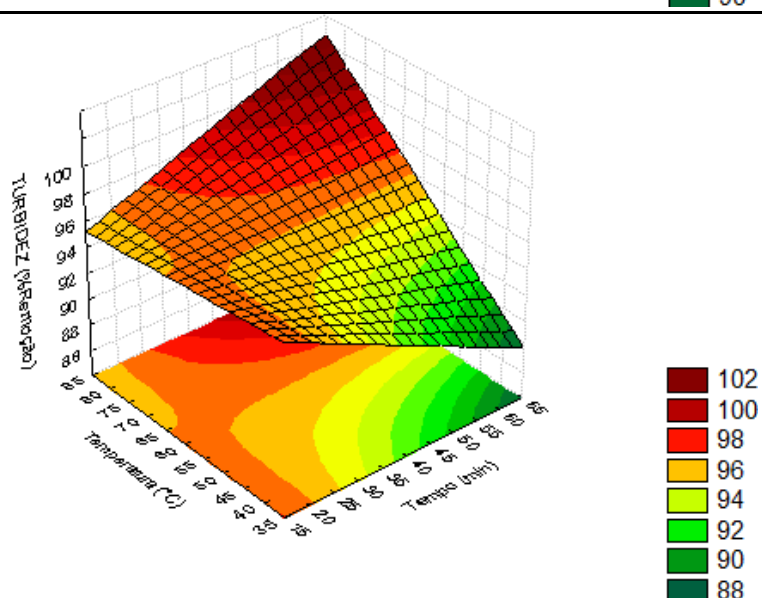
Em todos os lotes as temperaturas mais indicadas para a maior remoção de turbidez estão acima de 75°C e tempo de reação superior a 50 minutos. Observa-se que temperaturas inferiores a esta, reduzem gradativamente a remoção de turbidez, assim como, o aumento do tempo reacional, associados a estas temperaturas. O efeito do tempo deve estar no fato de fornecer um caldo mais concentrado que os outros em tempo de reação menor e apresentar turbidez mais elevada.

Diante das observações das respostas de remoção de turbidez, dos três lotes, frente aos efeitos de pH, tempo e temperatura, verifica-se que os melhores percentuais de remoção de turbidez podem ser obtidos em pH inferior a 8, tempo mínimo ou superior a 50 minutos e temperatura mínima ou superior a 75°C.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

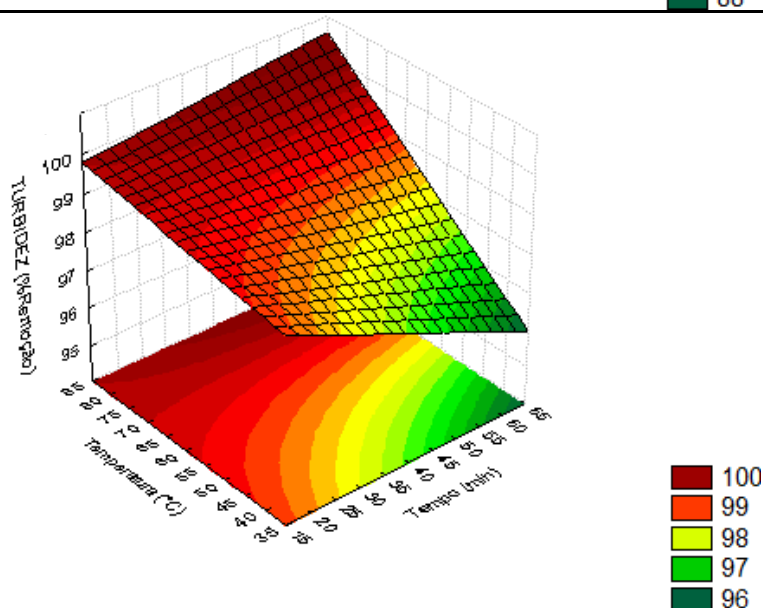


FIGURA 27 -SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA REMOÇÃO DE TURBIDEZ EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.10 DETERMINAÇÃO DE DUREZA TOTAL

Os valores médios de dureza total remanescentes nos caldo clarificados e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura* estão apresentados na TABELA 20.

TABELA 20 - VALORES MÉDIOS DE DUREZA TOTAL E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Dureza (%mg/SST)	Variação (%)	Dureza (%mg/SST)	Variação (%)	Dureza (%mg/SST)	Variação (%)
1 (6,5-20-40)	532,71 ± 0,76 <sup>b</sup>	-170,20	572,14 ± 1,35 <sup>b</sup>	-142,72	609,60 ± 0,51 <sup>b</sup>	-151,28
2 (9,5-20-40)	117,80 ± 0,17 <sup>g</sup>	40,25	238,63 ± 0,36 <sup>e</sup>	-1,24	182,34 ± 0,33 <sup>e</sup>	24,84
3 (6,5-60-40)	681,21 ± 0,94 <sup>a</sup>	-245,52	685,26 ± 1,25 <sup>a</sup>	-190,71	631,96 ± 0,83 <sup>a</sup>	-160,50
4 (9,5-60-40)	106,70 ± 0,20 <sup>h</sup>	45,88	121,13 ± 0,18 <sup>f</sup>	48,61	35,43 ± 0,10 <sup>i</sup>	85,39
5 (6,5-20-80)	399,99 ± 0,86 <sup>d</sup>	-102,88	347,19 ± 0,26 <sup>d</sup>	-47,29	431,97 ± 0,58 <sup>d</sup>	-78,06
6 (9,5-20-80)	83,24 ± 0,14 <sup>i</sup>	57,78	31,41 ± 0,05 <sup>j</sup>	86,68	57,23 ± 0,02 <sup>h</sup>	76,41
7 (6,5-60-80)	487,05 ± 0,57 <sup>c</sup>	-147,04	366,12 ± 0,33 <sup>c</sup>	-55,32	468,01 ± 0,27 <sup>c</sup>	-92,92
8 (9,5-60-80)	52,43 ± 0,11 <sup>j</sup>	73,41	45,70 ± 0,14 <sup>i</sup>	80,61	32,23 ± 0,08 <sup>j</sup>	86,71
9 (8,0-40-60)	134,71 ± 0,07 <sup>e</sup>	31,67	69,90 ± 0,08 <sup>hg</sup>	70,35	133,04 ± 0,24 <sup>f</sup>	45,16
10 (8,0-40-60)	130,64 ± 0,24 <sup>f</sup>	33,74	70,78 ± 0,16 <sup>g</sup>	69,97	132,88 ± 0,06 <sup>f</sup>	45,22
11 (8,0-40-60)	130,55 ± 0,27 <sup>f</sup>	33,78	68,99 ± 0,15 <sup>h</sup>	70,73	131,69 ± 0,12 <sup>g</sup>	45,72

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

Os resultados de dureza total indicam que diferentes condições de carbonatação podem levar a respostas opostas de dureza total no caldo clarificado. Os percentuais de variação demonstram que determinados tratamentos são capazes de reduzir o percentual de dureza total, (valores de variação positivos) enquanto que outros podem aumentar (valores de variação negativos).

O aumento nos valores de dureza total é verificado em todos os tratamentos efetuados em pH 6,5 dos três lotes. Nas condições destes experimentos, possivelmente, a adição de cal contribuiu para o aumento deste percentual devido a

não precipitação total destes componentes ou, por instabilidade dos precipitados formados na reação do processo.

No início da reação de clarificação, ao se fazer o ajuste do pH de trabalho, com a adição de cal, precipitados amorfos de fosfato de cálcio são formados. Subseqüentemente, por um mecanismo autocatalítico, são transformados em diferentes compostos intermediários e, por fim, em hidroxiapatite, termodinamicamente mais estável. No entanto, a transformação do fosfato de cálcio amorfo em hidroxiapatite, pode ser processada diretamente sem a fase intermediária. Isto é observado em condições de pH mais elevados e soluções suficientemente diluídas (JOURANI; BOUNAHMIDI; LAGUERIE, 1995). Desta maneira, é possível que esta reação favoreça a eliminação de compostos que induzem ao aumento de dureza e pode justificar a redução de dureza nos caldos clarificados em pH 8,0 e 9,5.

Menores valores de dureza são favoráveis ao processo de clarificação e, principalmente, nas etapas subseqüentes da fabricação do açúcar, pois, maior dureza no caldo pode levar a incrustações nos evaporadores e conseqüentes perdas na capacidade de transferência de calor, maior desgaste dos equipamentos, além de exigir limpeza com maior frequência.

#### 4.10.1 Superfície de resposta para dureza total

O efeito do pH, tempo e temperatura, sobre o teor de dureza total dos caldos de cana clarificados por carbonatação, foi avaliado verificando-se a superfície de resposta nos níveis das variáveis estudadas.

A TABELA 21 apresenta a ANOVA, estimativa dos efeitos e os coeficientes de regressão dos modelos lineares de superfície de resposta para os valores de dureza total, dos três lotes de experimentos.

A ANOVA indica que os modelos lineares não representam bem os dados de dureza total em nenhum dos lotes, pois, apresentaram falta de ajuste significativo e os coeficientes de determinação ajustados foram baixos, explicando pequena variabilidade dos dados. No entanto, é possível verificar as tendências do

comportamento diante das variáveis de estudo, nos gráficos de superfície de resposta.

TABELA 21 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS VALORES DE DUREZA TOTAL

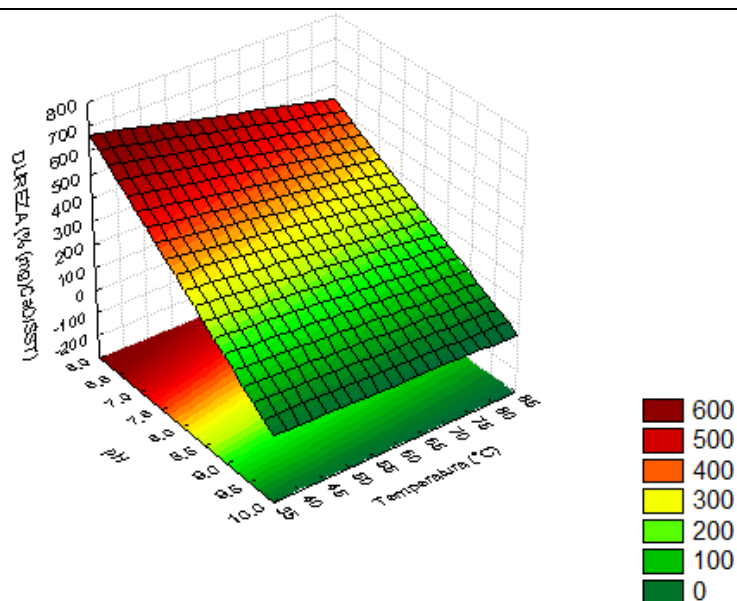
	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	378796,3	1	378796	67234	0,00001*	-435,20*	-137,475*
	Tempo (2)	4687,5	1	4687	832	0,00120*	48,41*	16,152*
	Temperatura (3)	21601,3	1	21601	3834	0,00026*	-103,93*	-6,738*
	1 x 2	9623,8	1	9623	17081	0,00058*	-69,37*	-1,678*
	1 x 3	7083,4	1	7083	1257	0,00079*	59,51*	0,644*
	2 x 3	823,1	1	823	146	0,00678*	-20,29*	-0,095*
	1 x 2 x 3	217,5	1	217	38	0,02493*	10,43*	0,009*
	Falta de ajuste	67334,3	1	67334	11951	0,00008*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	11,3	2	5,6			259,73*	1406,15*
	Total SQ	490178,6	10					
$R^2 = 0,8626$					$R^2_{aj} = 0,54203$			
LOTE 2	pH (1)	294084,2	1	294084	365149	0,00000*	-383,46*	5,302*
	Tempo (2)	104,0	1	104	129	0,00765*	7,21*	0,385*
	Temperatura (3)	85437,2	1	85437	106083	0,00000*	-206,68*	0,873
	1 x 2	6918,8	1	6918	8590	0,00011*	-58,82*	-0,100*
	1 x 3	8543,6	1	8543	10608	0,00009*	65,36*	-0,126*
	2 x 3	176,7	1	176	219	0,00452*	9,40*	-0,011*
	1 x 2 x 3	6384,3	1	6384	7927	0,00012*	56,50*	0,002*
	Falta de ajuste	116481,7	1	116481	144629	0,00000*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	1,6	2	0,8			237,93*	62,27*
	Total SQ	518132,1	10					
$R^2 = 0,7752$					$R^2_{aj} = 0,25062$			
LOTE 3	pH (1)	420580,7	1	420580	764201	0,00000*	-458,57*	-113,68*
	Tempo (2)	1610,7	1	1610	2926	0,00034*	-28,38*	15,25*
	Temperatura (3)	27601,0	1	27601	50151	0,00002*	-117,48*	-4,53*
	1 x 2	6629,5	1	6629	12045	0,00008*	-57,57*	-2,31*
	1 x 3	5685,3	1	5685	10330	0,00009*	53,32*	-0,01
	2 x 3	2298,3	1	2298	4176	0,00023*	33,90*	-0,14*
	1 x 2 x 3	1464,2	1	1464	2660	0,00037*	27,06*	0,02*
	Falta de ajuste	65722,9	1	65722	119419	0,00000*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	1,1	2	0,6			258,76*	1474,47*
	Total SQ	531593,8	10					
$R^2 = 0,8764$					$R^2_{aj} = 0,5878$			

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

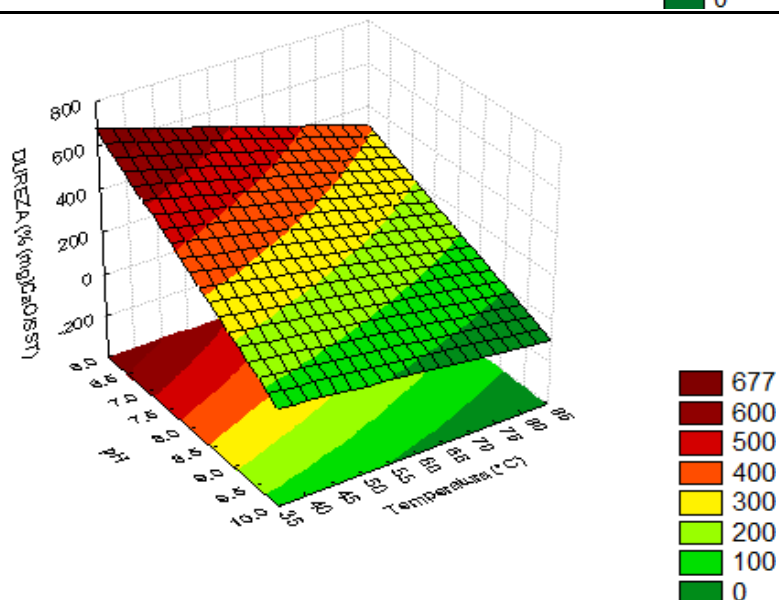
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade

A estimativa dos efeitos demonstrou que todos os fatores têm efeito significativo, sobre as respostas de dureza, sendo que o pH e a temperatura são os mais influentes. Na FIGURA 28 estão apresentados os efeitos do pH e temperatura.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

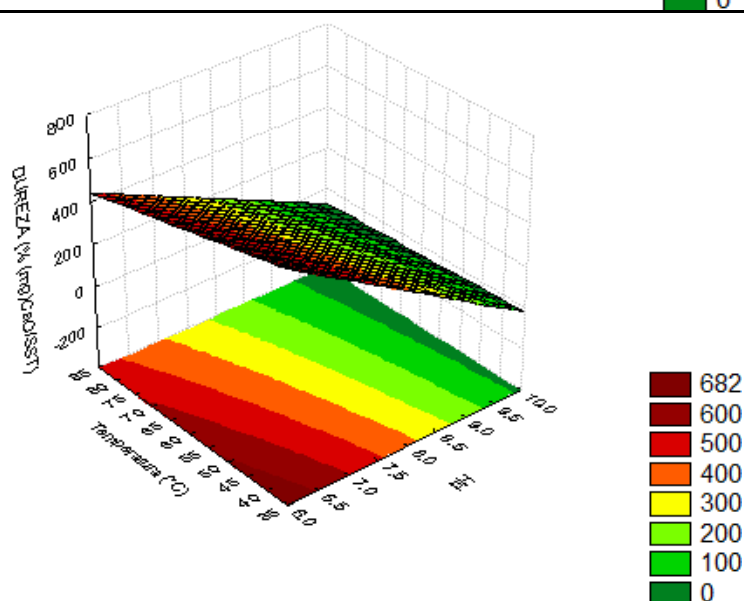


FIGURA 28 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO pH E TEMPERATURA EM TEMPO DE 40 MINUTOS

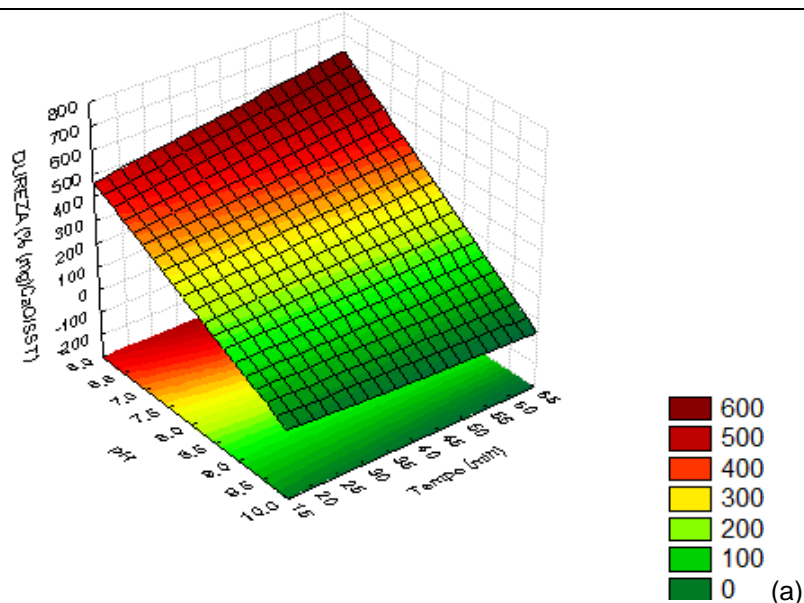


Observa-se em todos os lotes que a interação entre o pH e a temperatura é, sensivelmente, significativa para os valores de dureza total. Verifica-se que os maiores valores de pH associados aos maiores valores de temperatura repercutem em menores teores de dureza total. Porém, o efeito do nível de pH é mais significativo que o nível de temperatura e isto vai de acordo com a estimativa dos efeitos apresentada anteriormente.

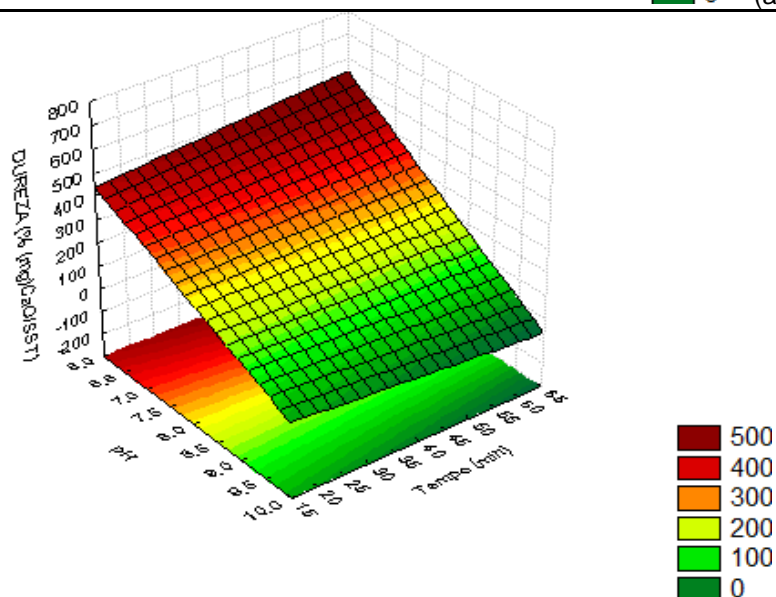
Nos gráficos da FIGURA 29 estão comparados os efeitos do pH e do tempo de reação sobre os valores de dureza total. Os gráficos de superfície de resposta indicam que ao serem alterados o pH e o tempo de reação em temperatura constante, a resposta de dureza é dependente do pH da reação e o tempo praticamente, não apresenta efeito nas condições e níveis do estudo.

Os menores teores de dureza total são obtidos em valores de pH superior a 8,5 independente do tempo de reação. Este comportamento foi verificado nos três de lotes de experimentos.

LOTE 1



LOTE 2



LOTE 3

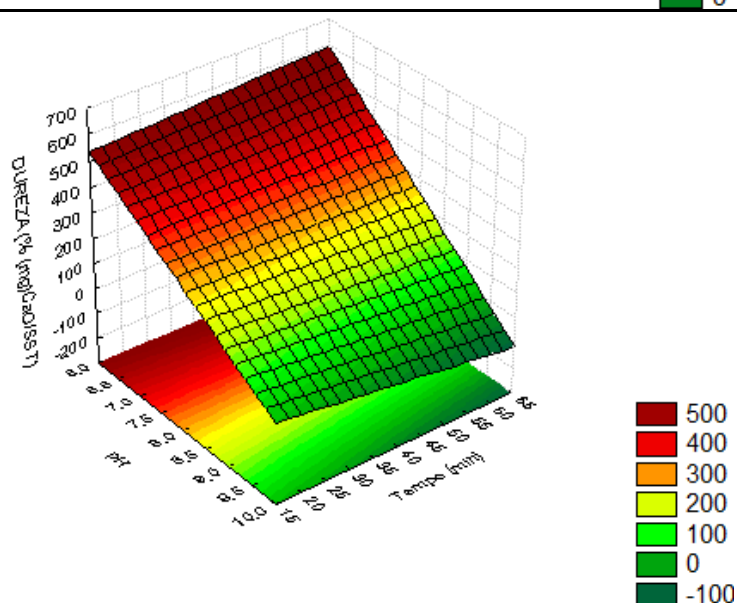


FIGURA 29 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO EM TEMPERATURA DE 60°C

Os efeitos do tempo e temperatura apresentaram algumas diferenças nas respostas de dureza total. Na FIGURA 30 os gráficos de superfície de resposta indicam as tendências dos valores de dureza, frente estas variáveis.

Nos lotes, 1 e 3, são observadas interações, sensivelmente, significativas entre as variáveis, tempo e temperatura, sendo que, em temperaturas inferiores a 55°C o efeito é mais evidente. No lote 1, quanto menor a temperatura e maior o tempo de reação, maiores valores de dureza são obtidos. Enquanto que, no lote 3 o efeito do tempo foi contrário, ou seja, o menor tempo, associado às menores temperaturas conduziram aos maiores teores de dureza. Acima de 55°C, praticamente, não se observa interação entre o tempo e a temperatura e, os percentuais de dureza total decrescem com o aumento da temperatura, independente do tempo de reação.

No segundo lote, não houve interação entre as variáveis, tempo e temperatura, nos níveis estudados, para a resposta de dureza total. E da mesma forma que nos outros lotes, temperaturas mais elevadas levaram aos menores valores de dureza total.

Reunindo-se as tendências observadas nos três lotes de experimentos, verifica-se que para obter menor percentual de dureza, no caldo de cana-de-açúcar clarificado pelo método da carbonatação, a condição de reação, indicada é pH 8,5 (mínimo), temperatura de 80°C (mínima) e tempo de 40 minutos (máximo).

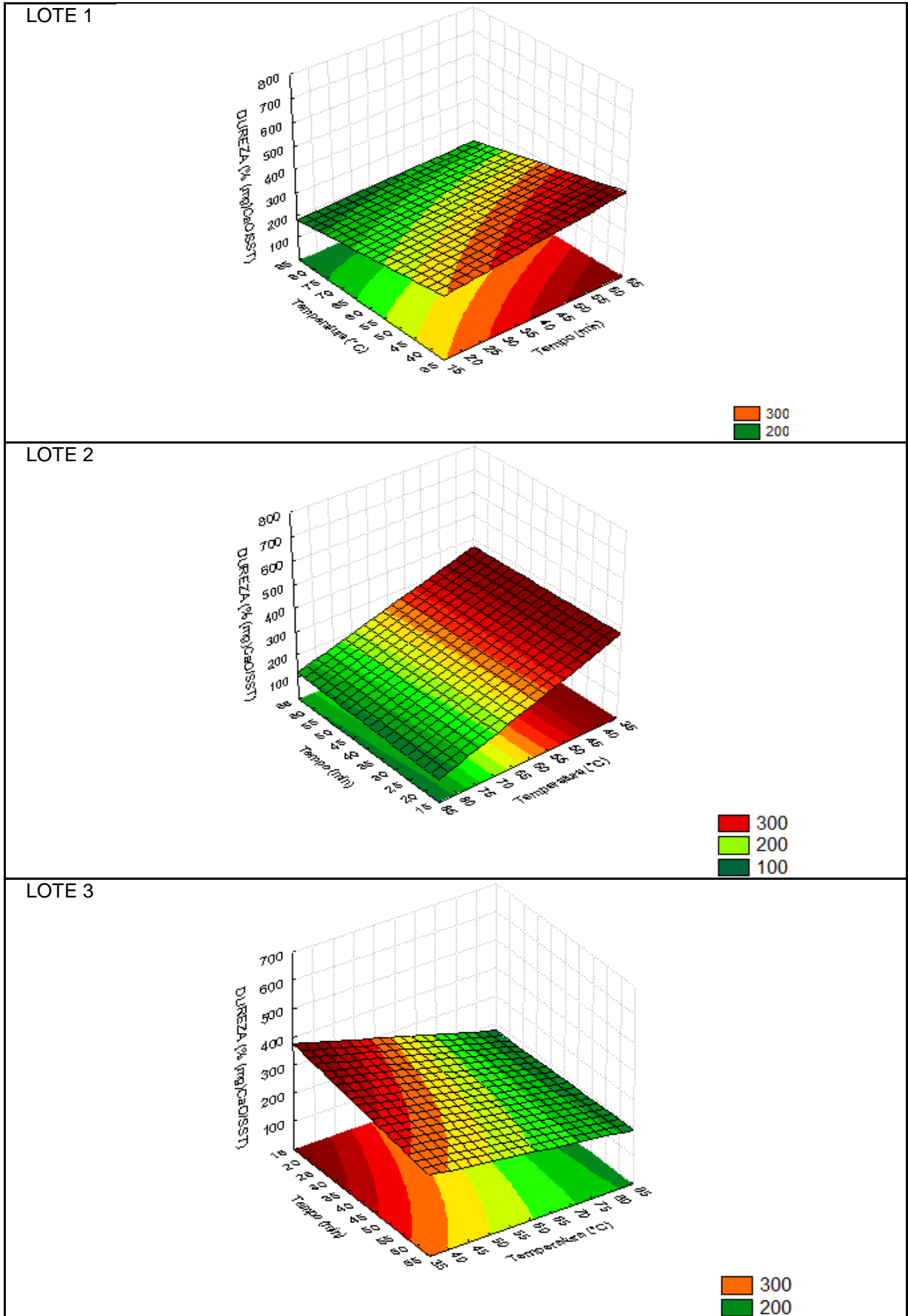


FIGURA 30 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE DUREZA TOTAL EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA EM pH 8,0

#### 4.11 DETERMINAÇÃO DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS

Os percentuais médios de cinzas condutimétricas presentes nos caldos clarificados e o percentual de variação em relação ao caldo *in natura* estão apresentados na TABELA 22.

TABELA 22 - VALORES MÉDIOS DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS E PERCENTUAL DE VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO CALDO *IN NATURA*

TRATAMENTOS (***)	LOTE 1		LOTE 2		LOTE 3	
	Cinzas (%/SST)	Variação (%)	Cinzas (%/SST)	Variação (%)	Cinzas (%/SST)	Variação (%)
1 (6,5-20-40)	2,55 ± 0,01 <sup>b</sup>	-19,10	1,33 ± 0,00 <sup>b</sup>	-76,97	1,40 ± 0,00 <sup>b</sup>	-87,63
2 (9,5-20-40)	2,17 ± 0,00 <sup>e</sup>	-1,49	0,79 ± 0,00 <sup>f</sup>	-5,20	0,80 ± 0,00 <sup>g</sup>	-7,16
3 (6,5-60-40)	2,59 ± 0,00 <sup>a</sup>	-21,10	1,51 ± 0,01 <sup>a</sup>	-101,07	1,60 ± 0,01 <sup>a</sup>	-113,23
4 (9,5-60-40)	2,12 ± 0,01 <sup>f</sup>	0,93	0,66 ± 0,00 <sup>h</sup>	12,10	0,67 ± 0,01 <sup>i</sup>	10,92
5 (6,5-20-80)	2,53 ± 0,00 <sup>c</sup>	-18,45	1,13 ± 0,00 <sup>c</sup>	-49,96	1,12 ± 0,00 <sup>d</sup>	-50,02
6 (9,5-20-80)	2,31 ± 0,00 <sup>d</sup>	-7,86	0,75 ± 0,01 <sup>g</sup>	0,64	0,94 ± 0,01 <sup>e</sup>	-25,33
7 (6,5-60-80)	2,53 ± 0,00 <sup>c</sup>	-18,39	1,00 ± 0,00 <sup>d</sup>	-33,36	1,16 ± 0,01 <sup>c</sup>	-55,57
8 (9,5-60-80)	2,02 ± 0,01 <sup>h</sup>	5,66	0,88 ± 0,00 <sup>e</sup>	-17,11	0,86 ± 0,00 <sup>f</sup>	-15,47
9 (8,0-40-60)	2,09 ± 0,00 <sup>g</sup>	2,32	0,63 ± 0,00 <sup>j</sup>	15,64	0,67 ± 0,00 <sup>i</sup>	10,07
10 (8,0-40-60)	1,99 ± 0,01 <sup>i</sup>	6,84	0,65 ± 0,00 <sup>i</sup>	13,94	0,70 ± 0,00 <sup>h</sup>	6,96
11 (8,0-40-60)	2,09 ± 0,00 <sup>g</sup>	2,19	0,66 ± 0,00 <sup>h</sup>	12,16	0,67 ± 0,00 <sup>i</sup>	10,15

NOTA: Médias ± desvio padrão, seguidas de mesma letra, na vertical, não diferem estatisticamente, segundo o teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

\*\*\* Condição experimental: pH, tempo (minutos), temperatura (°C).

Os resultados de cinzas condutimétricas mostram diferenças significativas, ao nível de 5% de significância, entre os teores destes componentes nos caldos clarificados. A adição de reagentes no processo de clarificação, mudança de pH do meio, aumentam o teor de cátions e ânions dissociados do caldo, influenciando no processo de solubilização das substâncias e no aumento ou redução do valor de cinzas (RUAS, 1993).

Observa-se comportamento variável, entre os tratamentos, na remoção ou acréscimo de cinzas no caldo clarificado. Percentuais de variação, seguidos de sinal negativo, indicam que houve aumento no teor de cinzas nos caldos clarificados em relação ao caldo *in natura*.

Os maiores valores de cinzas foram obtidos no tratamento 3 em todos os lotes. Já os menores teores, correspondem aos tratamentos do ponto central (9, 10 e 11). A seguir, estão detalhadas as condições e tendências das respostas.

## 4.11.1 Superfície de resposta para cinzas condutimétricas

A ANOVA dos modelos lineares de superfície de resposta para os valores de cinzas condutimétricas, a estimativa dos efeitos e os coeficientes de regressão estão apresentados na TABELA 23.

TABELA 23 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA DOS MODELOS LINEARES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA OS VALORES DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS

	FATOR	SQ	GL	QM	F	P	EFEITOS	COEF. REGRESSÃO
LOTE 1	pH (1)	0,315	1	0,315	98,222	0,0100*	-0,397*	-0,19201
	Tempo (2)	0,011	1	0,011	3,488	0,2028	-0,075	-0,00319
	Temperatura (3)	0,000	1	0,000	0,053	0,8395	-0,009	-0,01317
	1 x 2	0,018	1	0,018	5,698	0,1397	-0,096	0,00082
	1 x 3	0,001	1	0,001	0,444	0,5739	0,027	0,00206
	2 x 3	0,010	1	0,010	3,080	0,2214	-0,070	0,00023
	1 x 2 x 3	0,005	1	0,005	1,458	0,3507	-0,048	-0,00004
	Falta de ajuste	0,189	1	0,189	58,871	0,0166*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,006	2	0,003			2,27*	3,68*
	Total SQ	0,556	10					
	$R^2 = 0,6487$					$R^2_{aj} = 0$		
LOTE 2	pH (1)	0,4467	1	0,4467	2628,0	0,0004*	-0,473*	-0,0859
	Tempo (2)	0,0004	1	0,0004	2,6	0,2471	0,015	0,0598*
	Temperatura (3)	0,0359	1	0,0359	211,0	0,0047*	-0,134*	0,0055
	1 x 2	0,0004	1	0,0004	2,1	0,2870	-0,013	-0,0073*
	1 x 3	0,0982	1	0,0982	578,0	0,0017*	0,222*	-0,0010
	2 x 3	0,0002	1	0,0002	1,3	0,3679	-0,011	-0,0010*
	1 x 2 x 3	0,0404	1	0,0404	237,9	0,0042*	0,142*	0,0001*
	Falta de ajuste	0,2807	1	0,2807	1651,8	0,0006*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,0003	2	0,0002			0,907*	1,75*
	Total SQ	0,9033	10					
	$R^2 = 0,6888$					$R^2_{aj} = 0$		
LOTE 3	pH (1)	0,5079	1	0,5079	2740,05	0,0004*	-0,504*	-0,25009*
	Tempo (2)	0,0001	1	0,0001	0,39	0,5967	0,006	0,03770*
	Temperatura (3)	0,0180	1	0,0180	97,06	0,0101*	-0,095*	-0,02204*
	1 x 2	0,0244	1	0,0244	131,87	0,0075*	-0,111*	-0,00449*
	1 x 3	0,1368	1	0,1368	738,19	0,0014*	0,262*	0,00260*
	2 x 3	0,0010	1	0,0010	5,29	0,1482	-0,022	-0,00038*
	1 x 2 x 3	0,0056	1	0,0056	30,16	0,0316*	0,053*	0,00004*
	Falta de ajuste	0,3302	1	0,3302	1781,29	0,0006*	Média/ Interc.	Média/ Interc.
	Erro puro	0,0004	2	0,0002			0,96*	3,03*
	Total SQ	1,0243	10					
	$R^2 = 0,6773$					$R^2_{aj} = 0$		

NOTA: SQ – Soma dos quadrados, GL – Grau de liberdade, QM – Quadrado médio, F – valor de “F”, P – Probabilidade para teste “F”,  $R^2$  – Coeficiente de determinação,  $R^2_{aj}$  – Coeficiente de determinação ajustado,

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade

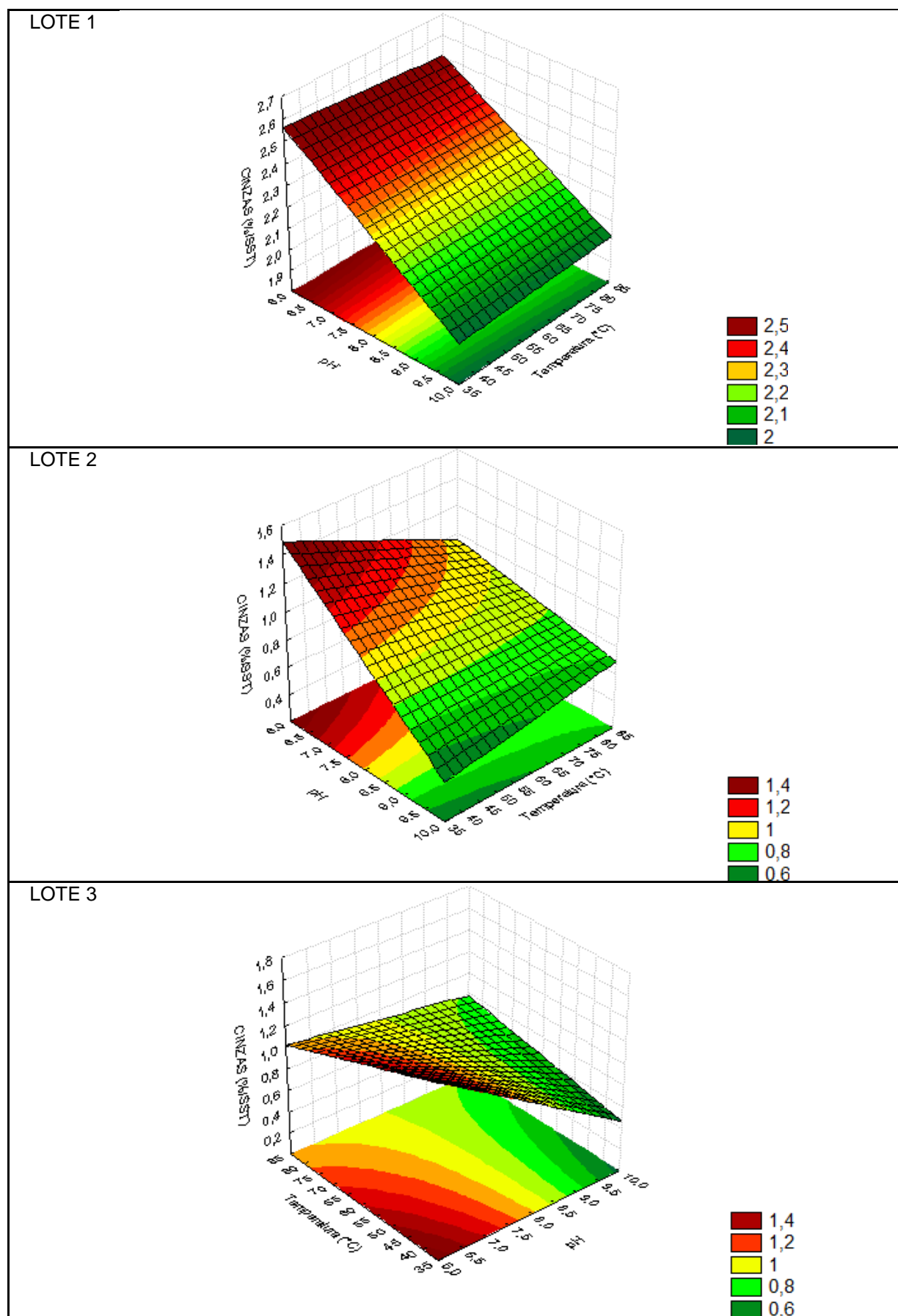
A análise de variância dos modelos lineares de superfície de resposta para os valores de cinzas condutimétricas indica que este modelo não é adequado para representar as respostas desta variável, devido à falta de ajuste ser significativa. Além disso, os coeficientes de determinação ajustados são nulos e, portanto, os modelos não possuem boa capacidade de explicar a variância dos dados.

O fator que apresenta maior efeito significativo sobre as respostas de cinzas condutimétricas é o pH, em todos os lotes. De acordo com os resultados deste trabalho, apresentados anteriormente, o pH exerce influência na remoção de componentes do caldo de cana, desta maneira, os teores de cinzas condutimétricas também são influenciados por este fator.

A FIGURA 31 apresenta os gráficos de superfície de resposta para os teores de cinzas condutimétricas dos caldos clarificados, sob efeito do pH e da temperatura.

No primeiro lote, não é observada a interação entre as variáveis pH e temperatura sobre os valores de cinzas condutimétricas. Verifica-se que os maiores valores de pH levam aos menores teores de cinzas condutimétricas independente da temperatura de reação.

Nos lotes 2 e 3, é verificada interação entre o pH e a temperatura. Os valores de pH inferiores a 8, associados a decrescentes temperaturas convergem nos maiores percentuais de cinzas condutimétricas. Enquanto que, para valores de pH superior a 8, associados às menores temperaturas são observados os menores valores de cinzas.





As tendências de resposta, do percentual de cinzas condutimétricas frente aos efeitos do pH e do tempo de reação e do tempo e temperatura, podem ser visualizadas nos gráficos da FIGURA 32.

De maneira geral, ao relacionar os efeitos do pH e tempo de reação, são observadas, nos três lotes, as mesmas tendências de respostas para o teor de cinzas condutimétricas. Nos níveis estudados, o tempo de reação, praticamente não influenciou nas respostas deste parâmetro, porém, o efeito do pH é confirmado. Quanto maior o pH, menor é o percentual de cinzas condutimétricas nos caldos clarificados.

Os dados de cinzas condutimétricas que relacionam a variação do tempo e da temperatura apresentaram comportamentos distintos entre os lotes. Pode-se dizer que o efeito da temperatura teve maior percepção no lote 2, visto que, independente do tempo de reação o aumento da temperatura levou aos menores percentuais de cinzas condutimétricas. Para o lote 1, temperaturas mais altas, superiores a 65°C, associadas aos maiores tempos de reação, superiores a 45, conduzem aos menores valores de cinzas. Já no lote 3, o tempo e a temperatura apresentaram pouco efeito sobre o teor de cinzas, no entanto, os menores resultados são visualizados em tempo e temperatura mais altos.

Os menores percentuais de cinzas condutimétricas são visados nos caldos clarificados. Pois, a presença de maior quantidade de cinzas, no caldo clarificado, tem impacto negativo na qualidade do açúcar e traz consequências econômicas importantes às refinarias. Pois, altos valores de cinzas reduzem a pureza do açúcar que, por sua vez, possui menor valor comercial (EGGLESTON, 2000).

Desta maneira, segundo as tendências dos resultados do estudo realizado, para que a carbonatação do caldo de cana forneça caldos clarificados com menores percentuais de cinzas, recomenda-se que o processo seja realizado em pH superior a 8 em temperatura superior a 75°C e tempo superior a 45 minutos. E devido ao pH possuir maior efeito, é possível que a alteração sensível dos outros fatores não influencie significativamente nesta resposta.

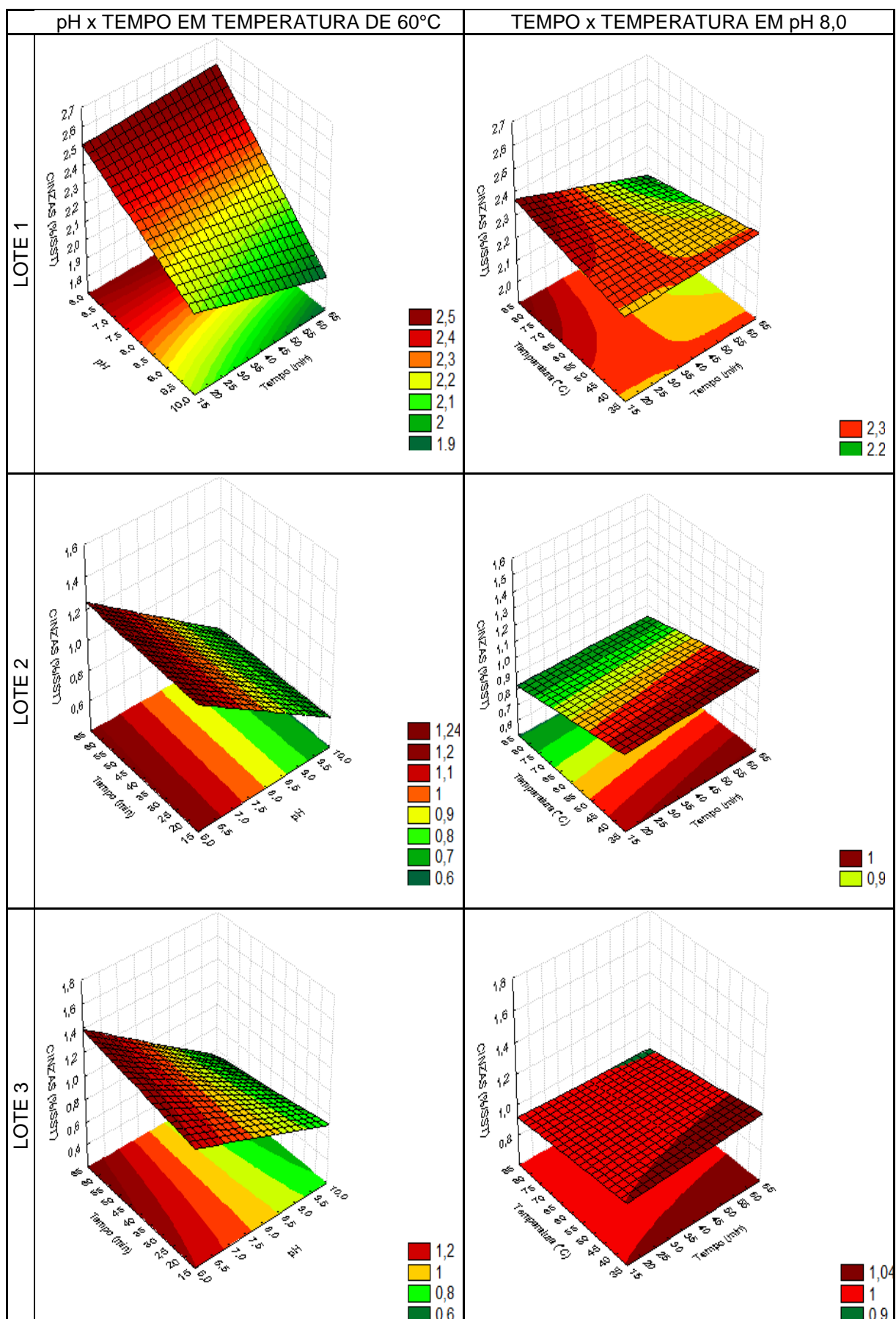


FIGURA 32 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DOS VALORES DE CINZAS CONDUTIMÉTRICAS EM FUNÇÃO DO pH E TEMPO E DO TEMPO E TEMPERATURA

#### 4.12 CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DEPENDENTES

Determinadas variáveis podem ser influenciadas por um mesmo fator, fazendo com que estas sejam correlacionadas, desta maneira, apresentam tendência de variar conjuntamente. Para comparar o grau de associação estatística, dos diferentes pares de variáveis dependentes deste estudo, foram determinados os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as variáveis. Na TABELA 24 estão apresentados estes coeficientes entre as variáveis para cada lote de experimentos.

TABELA 24 – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS DEPENDENTES

LOTE 1	SST	AR	SACAROSE	AMIDO*	FOSFATO*	COR*	TURBIDEZ*	DUREZA	CINZAS
SST	1,00	0,67**	0,11	-0,50**	0,31	-0,35**	0,20	0,69**	0,77**
AR	0,67**	1,00	0,21	-0,38**	0,01	-0,08	-0,18	0,82**	0,69**
SACAROSE	0,11	0,21	1,00	-0,68**	-0,59**	-0,50**	-0,46**	0,10	0,42**
AMIDO*	-0,50**	-0,38**	-0,68**	1,00	0,38**	0,56**	0,52**	-0,27	-0,79**
FOSFATO*	0,31	0,01	-0,59**	0,38**	1,00	0,27	0,68**	-0,07	-0,11
COR*	-0,35**	-0,08	-0,50**	0,56**	0,27	1,00	-0,06	-0,06	-0,49**
TURBIDEZ*	0,20	-0,18	-0,46**	0,52**	0,68**	-0,06	1,00	-0,11	-0,29
DUREZA	0,69**	0,82**	0,10	-0,27	-0,07	-0,06	-0,11	1,00	0,66**
CINZAS	0,77**	0,69**	0,42**	-0,79**	-0,11	-0,49**	-0,29	0,66**	1,00
LOTE 2	SST	AR	SACAROSE	AMIDO*	FOSFATO*	COR*	TURBIDEZ*	DUREZA	CINZAS
SST	1,00	0,89**	-0,07	-0,29	0,23	-0,67**	0,19	0,64**	0,66**
AR	0,89**	1,00	-0,20	-0,34	0,08	-0,68**	0,09	0,67**	0,65**
SACAROSE	-0,07	-0,20	1,00	0,49**	0,24	-0,14	0,60**	0,04	0,14
AMIDO*	-0,29	-0,34	0,49**	1,00	0,40**	0,31	0,78**	-0,59**	-0,37**
FOSFATO*	0,23	0,08	0,24	0,40**	1,00	0,05	0,63**	-0,27	-0,01
COR*	-0,67**	-0,68**	-0,14	0,31	0,05	1,00	-0,19	-0,88**	-0,67**
TURBIDEZ*	0,19	0,09	0,60**	0,78**	0,63**	-0,19	1,00	-0,10	0,00
DUREZA	0,64**	0,67**	0,04	-0,59**	-0,27	-0,88**	-0,10	1,00	0,69**
CINZAS	0,66**	0,65**	0,14	-0,37**	-0,01	-0,67**	0,00	0,69**	1,00
LOTE 3	SST	AR	SACAROSE	AMIDO*	FOSFATO*	COR*	TURBIDEZ*	DUREZA	CINZAS
SST	1,00	0,55**	0,20	-0,15	0,23	-0,56**	0,43**	0,68**	0,87**
AR	0,55**	1,00	-0,43**	-0,17	-0,17	-0,78**	0,17	0,77**	0,47**
SACAROSE	0,20	-0,43**	1,00	0,01	0,29	0,15	0,15	-0,24	0,21
AMIDO*	-0,15	-0,17	0,01	1,00	0,45**	-0,01	0,69**	-0,35**	-0,24
FOSFATO*	0,23	-0,17	0,29	0,45**	1,00	0,29	0,75**	-0,33	-0,01
COR*	-0,56**	-0,78**	0,15	-0,01	0,29	1,00	-0,29	-0,78**	-0,61**
TURBIDEZ*	0,43**	0,17	0,15	0,69**	0,75**	-0,29	1,00	0,02	0,29**
DUREZA	0,68**	0,77**	-0,24	-0,35**	-0,33	-0,78**	0,02	1,00	0,71**
CINZAS	0,87**	0,47**	0,21	-0,24	-0,01	-0,61**	0,29	0,71**	1,00

NOTA: \*Cálculo baseado no percentual de remoção.

\*\*Correlações significantes a 5% de probabilidade.

As correlações são medidas em escala adimensional restritas ao intervalo de  $[-1, +1]$ . Variáveis estatisticamente independentes possuem coeficientes de correlação igual a zero, isto significa que uma relação linear não está presente. No entanto, pode haver outro tipo de dependência que não seja refletido pelo valor numérico do coeficiente de correlação. Variáveis associadas por uma relação linear perfeita têm coeficiente de correlação igual a  $+1$  (quando uma aumenta a outra também aumenta) ou igual a  $-1$  (uma cresce enquanto a outra diminui) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

De acordo com os coeficientes de correlação apresentados na TABELA 24 observa-se correlação significativa, nos três lotes, entre o teor de açúcares redutores, dureza, cinzas condutimétricas e de sólidos solúveis totais. O valor de SST aumenta e as respostas das referidas variáveis correlacionadas também aumentam.

O teor de sacarose possui correlações significativas diferenciadas em cada lote. No primeiro lote, verifica-se correlação positiva, entre esta variável e o teor de açúcares redutores, e correlações negativas, entre a remoção de amido e de fosfato. Enquanto nos lotes 2 e 3, são obtidas correlações contrárias para estas variáveis. A composição diferenciada dos caldos pode influenciar na obtenção destas respostas e conseqüentemente, suas correlações.

Verificam-se correlações significativas positivas entre a remoção de fosfato, amido e turbidez. Possivelmente, fatores que favorecem a remoção de fosfato, favorecem a remoção de amido e ambos contribuem com os menores ou maiores percentuais de turbidez.

A remoção de cor tem correlação negativa, com o teor de sólidos, açúcares redutores, dureza e cinzas em todos os lotes, no entanto, para o teor de AR e dureza nos lotes 2 e 3, a correlação não foi estatisticamente significativa ao nível de 5%. De maneira geral, os tratamentos com maior remoção de cor apresentaram menor percentual destes componentes.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método da carbonatação, nas diferentes condições estudadas, permite a remoção de amido, fosfato, cor ICUMSA e turbidez.

Caldos clarificados com menor percentual de sólidos solúveis totais foram obtidos em pH mais elevado (9,5), associado ao maior tempo (60 minutos) e temperatura (80°C) de reação, e o pH apresentou efeito de maior significância sobre esta variável.

A carbonatação do caldo de cana levou a degradação dos açúcares redutores. Os maiores percentuais de degradação, aproximadamente 59%, foram obtidos nos tratamentos com níveis extremos de pH (9,5), tempo (60 minutos) e temperatura (80°C) de reação, e o pH correspondeu ao fator de maior efeito sobre este parâmetro.

A clarificação do caldo de cana pelo método da carbonatação não levou a degradação da sacarose. Nos caldos clarificados obteve-se o percentual de pureza superior aos caldos *in natura*, este valor chegou a 6% nos tratamentos com valores máximos do pH, tempo e temperatura de reação do estudo, respectivamente, 9,5, 60 minutos e 80°C.

A remoção de amido apresenta como fator de maior efeito a temperatura. Percentuais mínimos de 90% e máximos de 99%, de remoção deste componente, foram obtidos nos experimentos com temperatura de 60°C e 80°C, independente do pH e tempo de reação. As temperaturas mais elevadas tendem a aumentar o percentual de remoção do amido.

Os fatores de maior significância, na remoção de fosfato, foram o pH, a temperatura e a interação entre estas variáveis. Os menores percentuais de remoção de fosfato, 74%, 80% e 63%, para os lotes 1, 2 e 3, respectivamente, foram obtidos nos experimentos realizados em valores mínimos do pH (6,5) e da temperatura (40°C), porém, independentes do tempo de reação. Enquanto os valores máximos de remoção, 93%, 92% e 80%, foram obtidos nos experimentos com pH mínimo e temperatura máxima (80°C) de carbonatação.

A cor ICUMSA apresentou a maior proporção de remoção em tratamentos distintos entre os lotes. No lote 1, com remoção máxima de 88%, os experimentos

corresponderam ao pH 8,0, tempo 40 minutos e temperatura 60°C, condições intermediárias do estudo. Enquanto nos lotes 2 e 3 a maior proporção de cor removida, 91% e 93%, respectivamente, foram nas condições de limite superior destas variáveis, ou seja, pH 9,5, 60 minutos e 80°C.

A remoção de turbidez apresentou como fator de maior efeito a temperatura. Nas condições do estudo, a carbonatação do caldo de cana-de-açúcar, efetuada no nível superior de temperatura (80°C), removeu os maiores percentuais de turbidez, cerca de 99%. O pH e o tempo de reação foram menos efetivos neste parâmetro. Além disso, esta variável apresentou correlação significativa positiva com a remoção de amido e fosfato nos três lotes estudados.

Menores valores de dureza e cinzas condutimétricas foram obtidos nos experimentos realizados em pH 9,5, tempo de 60 minutos e temperatura de 80°C, condições máximas das variáveis estudadas na clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação.

A partir dos dados obtidos, neste trabalho, constata-se que os melhores resultados, dos parâmetros avaliados, variaram em relação às condições de pH, tempo e temperatura no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar pelo método da carbonatação. Além disso, os efeitos dos tratamentos são dependentes das características do caldo *in natura*.

Evidencia-se que para definir a melhor condição da carbonatação, todas as observações anteriormente apresentadas devem ser consideradas e ajustadas de maneira que os efeitos contrários de cada uma das variáveis sejam minimizados, e o melhor desempenho do processo seja obtido. Neste estudo, não é possível definir esta condição, visto que, maior número de experimentos são necessários, porém, a partir dos resultados obtidos é possível verificar as tendências das respostas permitindo a um futuro estudo, limitar os níveis de trabalho e conduzir a melhor condição de clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação. Desta maneira, indica-se realizar a reação em pH correspondente a um valor inferior a 9,5 e superior a 8,0, no tempo entre 40 e 60 minutos, e em temperatura superior a 80°C.

Em termos gerais, os resultados do presente estudo permitem constatar que o processo de carbonatação é eficiente na clarificação do caldo de cana-de-açúcar e pode levar a obtenção de açúcar de melhor qualidade pela ausência de sulfitos e sem as perdas de sacarose por inversão. Além disso, este processo atende ao apelo por tecnologias limpas de produção, evitando problemas de ordem ambiental.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Comparar o efeito das variáveis estudadas no processo de clarificação do caldo de cana-de-açúcar por carbonatação; pH, tempo e temperatura, ao processo de sulfitação.
- Realizar o processo de carbonatação em um sistema com melhor controle de vazão de CO<sub>2</sub>.
- Realizar a carbonatação do caldo de cana-de-açúcar utilizando CO<sub>2</sub> sob alta pressão, para permitir melhor condição de mistura e evitar perdas excessivas do gás.
- Verificar as taxas de filtrabilidade no caldo carbonatado, parâmetro importante no processo de carbonatação.
- Cristalizar o caldo clarificado por carbonatação e avaliar as características do açúcar obtido.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. R. P. **Tratamento do caldo**. Manual técnico da usina de açúcar Santa Terezinha. Santana do Paraíba, São Paulo, 1998.

AOKI, I.V.; TAVARES, F.A. Carbonatação de açúcares brutos brasileiros: fatores que influenciam e verificação da eficiência pelo índice de filtrabilidade. **STAB – Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 4, p. 46-52, 1985.

AOKI, I.V.; TAVARES, F.A. Carbonatação de açúcares brutos brasileiros: fatores que influenciam e verificação da eficiência pela medida de cor. **STAB – Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 5, p. 37-39, 1986.

AOKI, I. V. **Clarificação de caldos de cana: comparação entre os processos de sulfitação e carbonatação**. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

ARMAS, R.; MARTINEZ, M.; VICENTE, C.; LEGAZ, M. E. Free and conjugated polyamines and phenols in raw and alkaline clarified sugarcane juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3086-3092, 1999.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**: vol. II. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

BENNETT, M.C. Liquor carbonation. Part I – Impurities effects on filterability. Part II – Flocculation of  $\text{CaCO}_3$ . **International Sugar Journal**, v. 69, p. 198-202, 1967.

BENNETT, M.C. Flocculation process in sugar manufacturing. **International Sugar Journal**, v. 75, p. 101-109, 1973.

BOLOGNA-CAMPBELL, I. **Balanço de nitrogênio e enxofre no sistema solo-cana-de-açúcar no ciclo de cana-planta**. 112 p. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

BOURZUTSCHKY, H.C.C. Color formation and removal – Options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 6, p. 470-475, 2005a.

BOURZUTSCHKY, H.C.C. Color formation and removal – Options for the sugar and sugar refining industries: a review. **Zuckerindustrie**, v. 130, n. 7, p. 545-553, 2005b.



BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3 ed., Campinas: Unicamp, 2007.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando o Statística**. Rio de Janeiro. E-Papers, 2003.

CALDAS, C. **Teoria básica das análises sucroalcooleiras**. Maceió. Central analítica, 2005.

CAMARADO. Disponível em <http://box129.bluehost.com/~camarado/jp/images/static/pdf/etanolflow.pdf>. Acesso em 10/08/07.

CESAR, M.A.; DELGADO, A.A.; CAMARGO, A.P.; BISSOLI, B.M.A.; SILVA, F.C. Capacidade de fosfatos naturais e artificiais em elevar o teor de fósforo no caldo de cana-de-açúcar (cana-planta), visando o processo industrial. **STAB: açúcar, álcool e subprodutos**, v.5, n. 5, p. 32-38, 1987.

CHAO, I.R.S. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C. **Cane Sugar Handbook**. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12<sup>nd</sup>.ed. New York John Wiley & Sons, 1993.

CHOU, C.C.; IQBAL, K.; MIN, Y. G.; GAO, D.W.; DUFFAUT, E. SAT process as a replacemant for sulfitation in mill white sugar production. **International Sugar Journal**, v. 108, n. 1289, p. 247-253, 2006.

CLARKE, M.A. Systems for production of white sugars. **Zuckerindustrie**, v. 121, n. 7, p. 505-510, 1996.

CONAB–COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Primeiro levantamento da safra brasileira cana-de-açúcar 2009**. Brasília: abril/2009 Disponível em <[http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1cana\\_de\\_acucar.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/1cana_de_acucar.pdf)> Acesso em 29/06/2009.

COPERSUCAR. Apostila do curso de Engenharia Açucareira – **Processo de fabricação do açúcar** – Parte I. Centro de Tecnologia Copersucar – CTC. Copersucar, Piracicaba, 1987.

COPERSUCAR – COOPERATIVA DE PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO LTDA. **Manual de controle químico da fabricação de açúcar**. Piracicaba, 2001.

COSTA, M.C.G. **Distribuição e crescimento radicular em soqueiras de cana-de-açúcar: dois cultivares em solos com características distintas**. 88 p. Tese (Doutorado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

COCA, M.; GARCIA, T.; GONZALEZ, G.; PENA, M.; GARCIA, J. Study of coloured components formed in sugar beet processing. **Food Chemistry**, v. 86, p. 421-433, 2004.

DEBEN, J.G.; The chemistry of calcium phosphate precipitation in cane juice clarification. **Internationa Sugar Journal**, v. 78, n. 7, p. 73-75, 1976.

DELGADO, A. A.; AZEREDO CÉSAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Vol. II. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1977.

DOHERTY, W. O. S.; RACKEMANN, D. W. Stability of sugarcane juice – a preliminary assessment of the colorimetric method used for phosphate analysis. **Zuckerindustrie**, v. 133, n. 1, p. 24-30, 2008.

EDYE, L.A.; CLARKE, M.A. Sucrose loss and color formation in evaporators. **Proceedings of the International Society of Sugar Cane Technologists**, v. 22, p. 238, 1995.

EGGLESTON, G. Hot and cold lime clarification in raw sugar manufacture II: Lime addition and settling behavior. **International Sugar Journal**, v.102, n. 1221, p. 453-457, 2000.

EGGLESTON, G.; VERCELLOTTI, J. R. Degradation of sucrose, glucose and fructose in concentrated aqueous solutions under constant pH conditions at elevated temperature. **Journal of Carbohydrate Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 1305 - 1318, 2000.

EGGLESTON, G. Deterioration of cane juice—sources and indicators. **Food Chemistry**, v. 78, p. 95-103, 2002.

EGGLESTON, G.; MONGE, A.; PEPPERMAN, A. Preheating and incubation of cane juice prior to liming: A comparison of intermediate and cold lime clarification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 484-490, 2002.

EL-KADER, A.A.; MANSOUR, A.E.K.; YASSIN, A.A. Influence of clarification on sugar cane juice by the sulphitation and phosphatation processes. In: International Society of Sugar-Cane Technologists, 18, 1983, Cuba. **Proceedings**. Cuba, p. 507-530, 1983.

FARINE, S.; BIAGINI, A.; CHASTAN, M.H.; ESTOUPAN, S.; PUIGSERVER, A. Degradation of sucrose during sugar processing I: Analysis of sucrose and inversion products by HPAE-PAD in model sugar systems under refinery conditions. **International Sugar Journal**, v. 102, n. 1215, p. 140-146, 2000.

FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 3<sup>th</sup>. New York: Ed. Marcel Dekker, 1996.

FERREIRA FILHO, S. S. **Importância do mecanismo de transferência externa de massa em sistema filtros - adsorvedores**. 581 p. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1996.

GILLET, T.R. Color and colored nonsugars. In: Honig, P. **Principles of sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 1953. p. 214-290.

GIORNO, L.; TODISCO, S.; DONATO, L.; DRIOLO, E. Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor. **Separation Science and Technology**, v. 33, p. 739-756, 1998.

GREENWOOD, J.; RAINEY, T.; DOHERTY, W.O.S. Light scattering study on size and structure of calcium phosphate/hydroxyapatite flocs formed in sugar solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 306, p. 66-71, 2007.

HONIG, P. **Principles of sugar technology**. New York: Elsevier Publishing Company, v. 1, 1953.

HUGOT, E. **Manual da Engenharia Açucareira**. São Paulo: Mestre Jou, v.1, 1977.

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T.; LAGUERIE, C. The kinetics of calcium phosphate precipitation in clarification. I. The water-sucrose-phosphoric acid-milk of lime system. **International Sugar Journal**, v.97, n. 1162, p. 586-592, 1995.

JOURANI, A.; BOUNAHMIDI, T. The kinetics of calcium phosphate precipitation in clarification. II. Sucrose solutions with  $Mg^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  impurities and industrial cane juices. **International Sugar Journal**, v.97, n. 1163, p. 633-639, 1995.

LI, L.; CAI, M.; GUO, S. Reducing colour in White sugar by improved syrup flotation. **International Sugar Journal**, v. 98, n. 1165, 1996.

MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 272 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.

MARQUES, M.O.; MARQUES, T.A.; TASSO JÚNIOR, L. C. **Tecnologia do açúcar. Produção e industrialização da cana-de-açúcar**. Jaboticabal-SP: Funep, 2001.

MARQUES, M.O.; MUTTON, M. A.; AZANIA, A.; TASSO JÚNIOR, L. C.; NOGUEIRA, G. A.; VALE, D. W. **Tópicos em tecnologia sucroalcooleira**. Jaboticabal-SP: Gráfica Multipress Ltda., 2006.

MARQUES, M.O.; MUTTON, M. A.; NOGUEIRA, T. A. R.; TASSO JÚNIOR, L. C.; NOGUEIRA, G. A.; BERNARDI, J.H. **Tecnologia na agroindústria canavieira**. Jaboticabal-SP: Gráfica Multipress Ltda., 2008.

MARTINS, N.G.S. **Os fosfatos na cana-de-açúcar**. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MATSUOKA, S. Relatório anual do programa de melhoramento genético da cana-de-açúcar. Araras, UFSCar, CCA, DBV, 2000.

MERSAD, A.; LEWANDOWSKI, R.; HEYD, B.; DECLoux, M. Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis. **International Sugar Journal**, v. 105, p. 269-281, 2003.

MICHELENA, G.; MARTÍNEZ, A.; CERUTTI, G.; CORONEL, M.; BELL, A.; CARRERA, E.; LÓPEZ-MURGUÍA, A.; PORTUONDO, R.; MERGAREJO, L.; STEELE, F.M. Inhibitory effect on *Leuconostoc* and other bacteria. **International Sugar Journal**, v. 108, n. 1285, p. 44-48, 2006.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.

MOODLEY, M.; SCHORN, P.M.; WALTHER, D.C.; MASSINGA, P. Optimising the carbonatation process. **International Sugar Journal**, v. 105, n. 1249, p. 24-28, 2003.

OLIVEIRA, D.T.; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JÚNIOR, J.F. Impacto dos itens da especificação açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27 p. 99-102, 2007.

PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Fundação Cargil, Campinas – SP, v. 1, 1987, 431p.

PAYNE, J. H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana. São Paulo: Nobel: STAB, 1989, 245 p.

ROBERTS, E.J.; GODSHALL, M.A.; CARPENTER, F.G.; CLARKE, M.A. Composition of soluble indigenous polysaccharide from sugarcane. **International Sugar Journal**, v. 78, p. 163-165, 1976.

ROCHA, T. E. **Carbonatação de açúcar bruto brasileiro, em escala de laboratório, utilizando cal virgem cálcica**. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

RUAS, T.C.B.G. **O ácido sulfuroso na sulfitação do caldo misto das usinas açucareiras**. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1993.

SHARMA, S.C.; JOHARY, P.C. Amino-acid removal during cane juice clarification. **International Sugar Journal**, v.86, n.1021, p.7-11, 1984.

SHEPARD, G. S. The influence of raw cane juice constituents on juice clarification. **International Sugar Journal**, v.83, n. 995, p. 330-334, 1981.

SOUZA, J. **Estudo da eficiência de alguns polielitrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) -

Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1988.

SPENCER, C.L.; MEADE, G.P. **Manual del azúcar de caña**. 9 ed. Montaner y Simon, Barcelona, 1967, 940 p.

STUPIELLO, J.P. A cana-de-açúcar como matéria-prima. In: PARANHOS, S.B. **Cana-de-açúcar: Cultivo e utilização**. v.2. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

TFOUNI, S. A. V. **Estudo do efeito do processamento na contaminação de cana-de-açúcar e derivados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 113 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em: <<http://www.portalunica.com.br/portalunica/?Secao=UNICA%20em%20ação&SubSecao=cana-de-açúcar>>. Acesso em 10/01/08.

VAN DER POEL, P.H.; SCHIWECK, H; SCHWARTS, T. **Sugar Technology: Beet and Cane Sugar Manufacture**. Dr. Albert Bartens, Berlin, 1998.

VASCONCELOS, J. N. Derivados da cana-de-açúcar. **STAB**: açúcar, álcool e subprodutos, v. 20, n. 3, p. 16-18, 2002.

VIEIRA, I.P. **Carbonatação de açúcares brutos brasileiros em escala de laboratório: fatores que influenciam e verificação da eficiência**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

WALFORD, S.N. Applications of íon chromatography in cane sugar research and process problems. **Journal of Chromatography A**, v. 956, p. 187-199, 2002.